ÜBER GALVANOSTEGISCHE SCHWARZBAD-NIEDERSCHLÄGE UND DAS KATHODISCHE VERHALTEN VON RHODANSALZEN

KARL WETSCH

Über galvanostegische
Schwarzbadniederschläge
und das
kathodische Verhalten von Rhodansalzen.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur **Karl Wetsch**
aus **Obernbreit.**

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. August 1910.

Würzburg 1910.
Königl. Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0117

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im elektro-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Ich möchte mir gestatten, an dieser Stelle dem Vorstand der anorganisch- und elektro-chemischen Abteilung, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann, für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und Interesse aufrichtig zu danken.

Zu ganz besonderem Dank bin ich Herrn Professor Dr. Johann Hofer verpflichtet, der die Arbeit anregte und mir bei der Ausführung mit stets bereiter Liebenswürdigkeit zur Seite stand.

Inhalt des experimentellen Teils.

Seite

I. Herstellung von Schwarzbadniederschlägen auf verschiedenen Metallen 3

II. Untersuchung der auf Platinkathoden erzeugten Schwarzbadniederschläge 18

1. unter Anwendung von Nickelanoden 27

2. unter Anwendung von Zinkanoden 35

III. Elektrolyse von Zinkrhodanid und Nickelrhodanid 42

IV. Elektrolytische Reduktion von Rhodanammonium 46

1. Stromausbeutemessungen unter Anwendung verschiedener Elektroden in neutraler, zitronensaurer und schwefelsaurer Lösung bei wechselnder Temperatur 48

2. Zersetzungsspannungsmessungen 64

3. Untersuchung der kathodischen Produkte 71

In der galvanischen Technik erzeugt man seit einiger Zeit sehr schön dekorative Überzüge von schwarzer Farbe. Auch ist es vielfach nötig, die helle Farbe, die die meisten Metalle besitzen, zu verdecken und durch einen braunen oder schwarzen Überzug eine ausgedehntere oder vorteilhaftere Verwendung derselben zu ermöglichen. Ein galvanisches Schwarzbad, d. h. der zum Überziehen der Metalle verwendete Elektrolyt, besteht aus einer Lösung von Zinksulfat, Nickelsulfat und als wesentlichen Bestandteil Rhodanammonium. Die dabei erhaltenen Überzüge sind bei guter Funktion des Bades schwarz bis grauschwarz und haften mehr oder weniger gut auf der Unterlage fest. Werden die als Unterlage dienenden Metalle vorher einer schwachen Verzinkung in einem stark alkalischen Zinkbad unterworfen, so haftet der Beschlag auf einigen Metallen bedeutend besser. Neuere Versuche haben auch gezeigt, daß eine schwache Vernickelung für die Herstellung festhaftender Niederschläge gut geeignet ist.

Die Art dieser Fällungen und die dabei vor sich gehenden chemischen und elektrochemischen Prozesse näher zu untersuchen, ist der Zweck dieser Arbeit. Dazu wurden mir von der Galvanotechnischen Anstalt des Herrn Dr. Uhl in Nürnberg in liebenswürdigster Weise die Chemikalien zur Verfügung gestellt, ebenso die Vorschriften zur Ausführung der elektrolytischen Prozesse.

Um eine Schwarzbadfällung sachgemäß auszuführen, muß wie bei allen galvanostegischen Operationen, zuerst eine Entfettung des als Unterlage dienenden Metalls vorgenommen werden. Diese wird am besten elektrolytisch bewerkstelligt, und da bei Gegenwart von Zink auf der Unterlage der schwarze Niederschlag besser wird, so führt man gleichzeitig mit der Entfettung auch

eine schwache Verzinkung aus. Für das dazu nötige Bad werden 150 g des zur Verfügung gestellten Salzgemisches, das aus 60 g Natriumhydroxyd (125 grädiges), 120 g kalzinierter Soda und 30 g Kaliumzinkcyanid $K_2Zn(CN)_4$ besteht, in 1 Liter Wasser gelöst und das vorzubereitende Metall unter Anwendung von Zinkanoden dem Stromdurchgang ausgesetzt. Zinkanoden sind infolge der dadurch stattfindenden, fortwährenden Regeneration des verbrauchten Zinks vorteilhaft, man kann dann mit demselben Bad eine Reihe von Elektrolysen durchführen, ohne ein Versagen der gewünschten Wirkung zu bemerken. Der Strom soll so bemessen sein, daß die Gegenstände stark gasen, wodurch eine genügende Entfettung gesichert ist. Die Elektrolyse im Vorbad wird zweckmäßig bei 3,5 Volt Spannung ausgeführt. Diese Vorschrift ist eigentlich sehr ungenau, da mit den Entfernungen der Elektroden von einander der Widerstand der Lösung und damit auch die zirkulierende Stromstärke sich ändern muß. Bei den von mir ausgeführten Untersuchungen habe ich deshalb an Stelle der Spannung die Stromstärke reguliert. Die Entfettung und Verzinkung wird bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen.

Nachdem der zu schwärzende Gegenstand durch eine zuerst vorgenommene, mechanische Reinigung mit Schmirgelpapier, Drahtbürste und die dann folgende elektrolytische Entfettung genügend vorbereitet ist, um als Unterlage für einen galvanischen Überzug zu dienen, kann er in das Schwarzbad als Kathode eingehängt werden.

Zur Bereitung der Schwarzbadlösung diente folgende Vorschrift: Auf einen Liter Lösung werden verwendet 75 g Nickelsulfat $NiSO_4 . 7$ aq, 24 g Ammoniumsulfat, 28 g Zinksulfat $ZnSO_4 . 7$ aq, 17 g Rhodanammonium NH_4SCN und 2 g Zitronensäure. Wie schon aus den Formeln der Salze ersichtlich, werden Nickel- und Zinksulfat sowie das Rhodanammonium in kristallisiertem Zustand bezw. wasserhaltig verwendet, und zwar die gewöhnlichen, käuflichen Produkte. Die vorgeschriebenen Gewichtsmengen wurden gemeinschaftlich in ein Glas zusammengewogen, in warmem Wasser gelöst und dann die Lösung auf einen Liter verdünnt. In der Kälte findet eine vollständige Lösung der Salze nicht statt, auch scheiden sich bei längerem Stehen der

erkalteten Lösung wieder grüne Kristalle von Nickelammoniumsulfat ab. Durch die Zugabe von 2 g Zitronensäure erhält man die für das Bad erwünschte saure Reaktion, es entspricht dies dem bei verschiedenen Metallfällungen angewendeten Verfahren zur Erzielung eines glatten, gleichmäßigen Beschlages. Doch wird die saure Lösung dann durch Zugabe von etwas Ammoniak so weit abgestumpft, daß sie nur noch schwach saure Reaktion zeigt, welche sie auch während der Elektrolyse beibehalten soll. Um dies zu erreichen, muß von Zeit zu Zeit etwas Säure zur Lösung zugegeben werden, da sonst die saure Reaktion während des Versuches in die alkalische übergeht. Als Anoden werden Nickelplatten verwendet, um einer zu baldigen Verarmung der Lösung an Nickel vorzubeugen. Die Spannung hält man am vorteilhaftesten bei 1,0 bis 1,5 Volt, die Temperatur des Schwarzbades soll während der Fällung 35—40 Grad betragen. Beim Einhalten dieser Bedingungen sollen die besten und haltbarsten Überzüge entstehen. Ist die Spannung zu groß, so wird der Überzug nicht gleichmäßig, sondern zeigt Bänder oder Streifen.

I. Versuche zur Herstellung der schwarzen Überzüge auf verschiedenen Metallen.

Um die bei der Herstellung von Schwarzbadüberzügen auf Metall auftretenden Erscheinungen kennen zu lernen, führte ich eine größere Anzahl von Versuchen mit einer Reihe von Metallen aus.

Galvanische Verzinkung einer Kupferplatte.

150 g des Salzgemisches für das Vorbad wurden in einem Liter kalten Wassers gelöst, filtriert und in einen Glastrog gebracht. Dieser war 15 cm tief, 5 cm breit uud 11 cm lang. Als Anoden dienten zwei Zinkplatten 9×12, entsprechend den Größenverhältnissen der Wanne, die gleiche Größe besaßen im allgemeinen auch die aus den verschiedenen Metallen hergestellten Kathoden.

Beim ersten Versuch wurde als Kathode eine mechanisch gereinigte Kupferplatte benützt. Die Elektrolyse wurde mit 0,7 Amp. ausgeführt, die Gasentwicklung an der Kathode war aber dabei entgegen der Vorschrift nur schwach, kräftig dagegen war sie bei 1,8 Amp., stürmisch bei 3,3 Amp. Es entstand dabei nach kurzer Elektrolyse ein grauer Zinküberzug auf dem Kupfer, der bei 1,8 Amp. etwa am schönsten war. Er hatte dann eine hellgraue Farbe und war vollständig gleichmäßig, wie er auch bei der Analyse des Zinks erwünscht ist. Eine knollige oder ästelige Ausscheidung von Zink oder Bildung von Zinkschwamm fand auch bei etwas größerer oder geringerer Stromstärke nicht statt. Die bei 1,8 Amp. sich ergebende Stromdichte von 0,017 Amp./qcm entspricht auch den im allgemeinen zur Erzielung eines zinkschwammfreien Beschlages gestellten Bedingungen. Durch die starke Gasentwicklung fand eine lebhafte Bewegung des Elektrolyten statt, sodaß eine Umrührung desselben nicht mehr vorgenommen wurde.

Niederschläge auf verzinktem Kupfer.

Die so verzinkte und gut abgewaschene Kupferplatte wurde nun als Kathode in die Schwarzbadlösung gebracht. Diese war nach der angegebenen Vorschrift bereitet, filtriert und auf 35 bis 40 Grad gebracht. Um diese Temperatur möglichst gleichmäßig zu halten, wurde die als Elektrolysiergefäß verwendete Glaswanne, die von fast derselben Größe war wie die beim Vorbad benützte, in ein großes Wasserbad gestellt. Als Anode diente eine Nickelplatte. Schon vor Einschalten des Stromes trat Gasentwicklung an der Kathode ein, durch Lösen des Zinks in der sauren Lösung verursacht. Nach dem Einschalten des Stromes wurde die Spannung auf 1,4 Volt gehalten, die Stromstärke betrug dabei 0,4 Amp. An der Kathode zeigte sich nach kurzer Zeit ein feiner, dunkler Überzug, auch war eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung zu bemerken. Eine Umrührung fand bei diesen und allen folgenden Schwarzbadfällungen nicht statt. Während der Elektrolyse ging die schwachsaure Reaktion der Lösung in die basische über, wurde aber durch öftere Zugabe von etwas Zitronensäure wieder hergestellt und beibehalten. Da

die Zitronensäure immer rasch verbraucht war, fand ich es für vorteilhafter, verdünnte Schwefelsäure zum Ansäuern zu verwenden, wodurch an der Art des Niederschlages nichts verändert wurde. Bei der Zugabe der Schwefelsäure fand eine Ausscheidung eines braunen Körpers statt, der sich aber gleich wieder auflöste, ohne daß an der Lösung eine Änderung zu bemerken war. Wurde der Versuch mit einer kleinen Probe gemacht, so ging die erst hellgrüne Färbung der Lösung in eine mehr bräunlich grüne über. Eine Erklärung für diese Erscheinung lieferte folgender Versuch: Es wurde zu einer Lösung von Zinksulfat Rhodanammonium gegeben, wobei eine Rotfärbung der Lösung auftrat, die aber auf Zusatz von Ammoniak verschwand, bezw. einer Ausscheidung von Zinkhydroxyd Platz machte. Durch Zugabe von Zitronensäure wurde die Lösung wieder klar und blieb farblos, Zugabe von Schwefelsäure dagegen erzeugte in geringen Mengen eine wieder verschwindende, in größeren Mengen eine bleibende Rotfärbung. Diese rote Farbe wird sich natürlich in einer grünen Lösung nicht so genau erkennen lassen und mehr bräunlich erscheinen.

Die Änderung der Reaktion von sauer in basisch wird einerseits durch die Zersetzung des Rhodanammoniums bedingt, welches kathodisch Ammoniak bildet, ohne daß an der Anode eine entsprechende Menge von Säure entstünde. Andererseits spielt die Wasserstoffentwicklung an der Kathode eine Rolle. Dadurch, daß sich die Anode ohne Gasentwicklung löst, findet hier ein Verbrauch an Anionen statt, während an der Kathode Wasserstoffentwicklung auftritt, d. h. Säure verbraucht wird, sodaß Hydroxylionen zurückbleiben, durch welche die Lösung basische Reaktion annimmt.

Nach etwa zweistündiger Elektrolyse wurde der Strom unterbrochen, die Kathode herausgenommen, abgespült und getrocknet. Es zeigte sich nun auf ihr ein glänzend schwarzer Überzug, der sehr fest auf der Platte haftete. Auch beim Hin- und Herbiegen derselben sprang er nicht ab, erst wenn fast ein Knicken stattfand, ging etwas von dem Niederschlag ab. Der Beschlag hielt sich an der Luft unverändert, auch mäßiger Erhitzung ausgesetzt, ließ sich an ihm keine äußerliche Veränderung bemerken. Durch Säuren wurde er sehr leicht angegriffen, Salzsäure löste

ihn fast vollständig, es hinterblieb dabei ein geringer Rückstand von Nickelsulfid. Beim Lösen des Beschlages trat starker Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, außerdem machte sich noch ein eigentümlicher, äußerst unangenehmer Geruch nach faulen Zwiebeln bemerkbar.

Die Schwärzung verzinkter Kupferplatten wurde öfters wiederholt und trotz Änderungen in Spannung, Stromstärke und Temperatur stets gleiche Resultate erzielt.

Verhalten der Anode.

Während der Elektrolysen war auch die Nickelanode schwarz geworden, d. h. sie hatte sich ebenso wie die Kathoden mit einem schwarzen Überzug bedeckt. Das durch Abkratzen erhaltene, grauschwarze Pulver zeigte dasselbe Verhalten wie der kathodische Beschlag. Ebenso wurde eine Zinkplatte geschwärzt, die ich versuchsweise als Anode verwendete, ohne daß die Gegenwart des Zinks eine Änderung des Aussehens und der Haltbarkeit des Kathodenbeschlags verursachte. Schon vor Stromdurchgang trat sogar eine Schwärzung der Anode ein, was sich besonders an einem blanken Zinkblech schön beobachten ließ. Unter lebhafter Gasentwicklung bildeten sich auf ihm in der Schwarzbadlösung die schönsten Anlauffarben, wie bläulich, blau, blaurot, blaugrün, grün, violett, und alle Zwischenstufen und Variationen in prächtigem Schiller, bis das Violett immer dunkler wurde und schließlich in grau und grauschwarz überging. Es wirkte also das Zink auf das Schwarzbad ebenso ein, wie der Strom an der Kathode, d. h. wir haben es mit einer reduzierenden Wirkung zu tun. Da die Nickelanode sich in der Lösung ebenfalls schwarz färbte, ließ sich daraus schließen, daß das Nickel in ähnlicher Weise reagiert.

Niederschläge auf blankem Kupfer.

Die zweite Schwarzfärbung wurde im Gegensatz zum ersten Versuch mit einer nicht verzinkten, sondern nur mechanisch gereinigten und dann zwecks Entfettung in Sodalösung gekochten Kupferplatte ausgeführt. Die Elektrolyse wurde unter den gleichen Bedingungen wie bei der vorigen in der schon verwendeten

Schwarzbadlösung durchgeführt. Die Spannung betrug während der etwa zweistündigen Dauer 1,4 Volt, während dabei eine Stromstärke von 0,3 Amp. gemessen wurde. Das nicht verzinkte Kupfer zeigte gleich bei Beginn der Elektrolyse insofern einen Unterschied vom verzinkten, als das an ihm sich entwickelnde Gas statt in feinen Bläschen zu entweichen, sich mehr festsetzte und größere Bläschen bildete. Nach Unterbrechung des Stromes, Abspülen und Trocknen der Kathode, zeigte es sich mit einem schönen schwarzen Beschlag, der fast einen Stich ins Bräunliche hatte, überzogen. Auch unterschied sich der Beschlag darin von dem auf der verzinkten Kupferplatte erhaltenen, daß er nicht so fest haftete und beim Biegen leicht abfiel. Sein Verhalten zu Säuren war dasselbe, wie es schon für die bei den vorigen Versuchen erhaltenen Überzüge angegeben wurde.

Niederschläge auf blankem und verzinktem Blei.

Wenn auch die Farbe und der Glanz der Beschläge zum großen Teil in der Oberflächenbeschaffenheit des als Unterlage dienenden Metalls begründet sein dürften, so ist aber doch auch die Art des Metalls selbst von Einfluß besonders auf die Haltbarkeit, wie sich bei den folgenden mit einer Bleiplatte ausgeführten Versuchen zeigte.

Ein Bleiblech wurde mit Schmirgelpapier und Drahtbürste blank gerieben und zwecks Entfettung und Verzinkung kurze Zeit als Kathode in das Vorbad eingeschaltet. Auch hier mußte ich zur Erzielung eines schönen gleichmäßigen Zinküberzuges und starker Gasentwicklung mit 1,8 bis 1,9 Amp. arbeiten.

Nach dem Abspülen wurde die Platte als Kathode in das Schwarzbad gebracht und zwar in die schon zu den vorigen Versuchen verwendete Lösung, die nur immer durch etwas Schwefelsäure auf der gewünschten schwachsauren Reaktion gehalten wurde. Nach etwa zweistündigem Stromdurchgang unter den üblichen Bedingungen war auf der Platte ein schwarzer, matter Überzug entstanden, der gut auf seiner Unterlage haftete und von dem nur bei starkem Biegen etwas abging. Die zu Beginn der Elektrolyse stattfindende starke Gasentwicklung war im weiteren Verlauf derselben schwächer geworden.

Andererseits wurde eine nur mechanisch gereinigte und durch Kochen in Sodalösung entfettete Bleiplatte der Elektrolyse im Schwarzbad unterworfen. Unter denselben Bedingungen wie beim vorhergehenden Versuch entstand ein tiefschwarzer Beschlag, der sehr fest auf der Unterlage haftete. Auch auf einer Bleiplatte, die nur mit Schmirgelpapier und einem Tuch abgerieben war, ohne weiter entfettet zu sein, erhielt ich das gleiche Resultat. Wir haben also hier das umgekehrte Verhalten wie beim Kupfer, der Beschlag war auf dem nicht verzinkten Blei fast noch dunkler und haftete so gut, daß auch bei stärkstem Biegen fast nichts davon abging.

Niederschläge auf blankem, auf verzinktem und auf poliertem Eisen.

Weitere Versuche wurden nun mit Eisen ausgeführt. Verwendet wurde dazu gewöhnliches Eisenblech, dem ich durch kräftiges Behandeln mit Sand, Schmirgelpapier und Drahtbürste die gewünschte blanke Oberfläche gab. Die elektrolytische Behandlung sowohl des nur mechanisch gereinigten, als auch des mit Soda entfetteten Eisenblechs im Schwarzbad ergab keinen schwarzen sondern einen grauen Beschlag, der durch Biegen leicht zum Abspringen gebracht wurde. Während des Stromdurchgangs fand an der Kathode nur mäßige Gasentwicklung statt, auch setzte sich ähnlich wie beim Kupfer immer Gas in Bläschen fest.

Da bei den bisherigen Versuchen stets dieselbe Schwarzbadlösung verwendet wurde, lag die Vermutung nahe, es könnte der eine oder andere, zur Schwärzung nötige Bestandteil der Lösung aufgebraucht und dadurch das Grauwerden des Beschlages bedingt sein. Zur Kontrolle setzte ich deshalb ein verzinktes Kupferblech ein, das sich in kurzer Zeit wieder mit dem früher erhaltenen schwarzen Überzug bedeckte. Das Bad war also zur Herstellung guter, schwarzer Beschläge noch vollkommen geeignet. Auch eine frisch bereitete Schwarzbadlösung ergab beim Einsetzen derselben wieder gereinigten Eisenbleche keine Änderung im Aussehen und in der Haltbarkeit des Beschlags. Eine Erklärung für die Farbenverschiedenheit liefert ein später

ausgeführter Versuch mit einer polierten Eisenplatte, der hier gleich eingefügt werden soll. Die Eisenplatte in der Größe 5×5 wurde zwecks gründlicher Entfettung mit Sodalösung gekocht und dann in Sodalösung unter Polwechsel auch noch elektrolytisch entfettet. Nachdem dies vollständig erreicht war, wie das glatt an ihr ablaufende Wasser zeigte, wurde sie im Schwarzbad unter den üblichen Bedingungen elektrolytisch geschwärzt. Die Spannung betrug dabei 1,4 — 1,5 Volt, die Stromstärke 0,17 Amp., die Gasentwicklung war mäßig. Auf dem Eisen war bald ein dunkler Überzug zu bemerken, und als nach etwa einer halben Stunde die Elektrolyse abgebrochen wurde, zeigte sich auf dem Eisen ein prächtiger, glänzend schwarzer Beschlag. Die Haltbarkeit desselben war auch hier gering, da er sich abkratzen ließ, und beim Biegen der Unterlage glatt abfiel. Dieser Versuch bewies deutlich, daß die Farbe des Beschlags in der Oberflächenbeschaffenheit der Unterlage ihre wesentlichste Begründung hat.

Um über die Einwirkung des Zinküberzugs auf die Haltbarkeit noch mehr zu erfahren, wurde auch Eisenblech verzinkt und zwar bei 0,9 Amp. unter lebhafter Gasentwicklung. Nach dem Abspülen ins Schwarzbad gebracht, fand an ihm, infolge Lösens des Zinks, vor Stromdurchgang Gasentwicklung statt, die beim Einschalten des Stromes lebhafter wurde. Bald jedoch wurde sie schwächer, nach längerer Zeit hörte sie fast auf, obwohl die Spannung mit 1,4 Volt und die Stromstärke mit 0,3 Amp. konstant blieben. Es bildete sich auch auf dem verzinkten Eisen nur ein grauer Beschlag, der aber besser haftete als auf nicht verzinktem Metall.

Da bei der Verzinkung im Vorbad lebhafte Gasentwicklung stattfindet, ist es leicht möglich, daß der Zinkbeschlag porös ist, wie dies auch bei anderen elektrolytisch niedergeschlagenen Metallen beobachtet wird, z. B. bei galvanisch vergoldetem Platin, das deshalb nicht zum Eindampfen hochkonzentrierter Schwefelsäure verwendet werden kann. Außerdem hat vor dem Einschalten des Stromes schon wieder Auflösung des Zinküberzuges stattgefunden, denn es tritt sofort sehr kräftige Gasentwicklung ein. Nach kurzer Zeit nimmt sie ab, da nun der Zinküberzug durch den schwarzen Niederschlag geschützt wird, ganz hört aber die Gasentwicklung nicht auf, was sich dadurch erklärt, daß die

Lösung etwas sauer gehalten werden muß und die Wasserstoffionen leichter als die Zink- bezw. Nickelionen entladen werden. Da der Zinküberzug für das Festhaften des Schwarzbadbeschlags von Vorteil ist, muß man also, um die Auflösung des Zinks zu vermeiden, die Schwarzbadlösung nur ganz schwach sauer halten, andererseits ist der Strom schon vorher einzuschalten, damit er beim Eintauchen der Elektroden sofort geschlossen ist.

Ich habe mir nun ein besonders sorgfältig verzinktes Eisenblech hergestellt. Zu diesem Zweck wurde das Eisen erst mit 1,3 Amp. im Vorbad verzinkt, abgespült, getrocknet und dann das Zink mit einer Drahtbürste tüchtig gerieben. Dann wurde die Elektrolyse fortgesetzt, das Zink wieder verrieben und dies nochmals wiederholt. Auf diese Weise war eine ziemlich kompakte, dicke Schicht Zink auf dem Eisen entstanden. Das so präparierte Blech wurde nun in eine frisch hergestellte Schwarzbadlösung gebracht und ein Strom von 0,3 Amp. bei 1,4 Volt Spannung durchgeschickt. Bei starker Gasentwicklung entstand ein dunkelgrauer Beschlag, der gut haftete. Die sorgfältige Verzinkung brachte auf Eisen also eine bedeutend bessere Haltbarkeit gegenüber nicht verzinktem, und eine geringe Besserung gegenüber dem einfach verzinkten Eisenblech. Auch die Farbe war etwas dunkler geworden, wohl infolge der glatteren Oberfläche des gut verzinkten Eisens. Es ist also nötig, gewöhnliches Eisen einer besonders guten Verzinkung zu unterwerfen, wenn durch dieselbe eine ähnliche Besserung in der Farbe und der Haftbarkeit des Beschlages erzielt werden soll wie z. B. beim Kupfer.

Niederschläge auf Aluminium.

Während so beim Eisen der Einfluß der Verzinkung von Bedeutung ist, macht sich bei der Schwärzung zwischen einem blanken und einem im Vorbad behandelten Aluminiumblech kein wesentlicher Unterschied bemerkbar. Das Aluminium eignet sich bekanntlich überhaupt nicht dazu, elektrolytisch mit einem Metall überzogen zu werden, da es sich als sehr unedles Metall sehr leicht mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt, die natürlich auf

die Haltbarkeit der galvanisch aufgetragenen Schicht nachteilig wirkt. Ein blank geriebenes Aluminiumblech $6{,}5 \times 12$ wurde mit heißer Sodalösung gewaschen, abgespült und rasch als Kathode in das Schwarzbad eingeschaltet. Bei einer Spannung von 1,4 Volt und 0,9 Amp. fand mäßige Gasentwicklung statt und bald hatte sich das Aluminium mit einer schwarzen Schicht überzogen. Nach etwa einer Stunde wurde die Elektrolyse unterbrochen. Das Aluminiumblech zeigte dann nach dem Abspülen und Trocknen einen schönen schwarzen, etwas glänzenden Überzug, der beim Biegen des Bleches abfiel.

Ein anderes Aluminiumblech 9×12 wurde nach der mechanischen Reinigung zur Herstellung eines Zinküberzuges in das Vorbad gebracht. Dabei entwickelte sich an ihm schon ohne Stromdurchgang lebhaft Gas, ebenso bei der mit 1,1 Amp. durchgeführten Elektrolyse. Auf dem Aluminium entstand dabei nicht der gewöhnliche Zinkbeschlag sondern ein bläulichgrauer Überzug. Das so vorbereitete Blech wurde nun ins Schwarzbad gebracht und zeigte beim Stromdurchgang anfangs sehr lebhafte Gasentwicklung. Bald jedoch wurde sie schwächer und das Aluminium überzog sich mit einer schwarzen Schicht. Die Spannung wurde auf 1,4 Volt gehalten, die Stromstärke betrug 0,8 Amp. Der nach etwa einer Stunde erhaltene Beschlag war schwarz und etwas matter als der vorige. Beim Biegen sprang er ebenso ab, doch blieb der Untergrund etwas dunkler. Daß kein merklicher Unterschied zwischen den Beschlägen besteht, zeigte sich am besten daran, daß der obere Teil des Aluminiumblechs, der während der Vorbadelektrolyse nicht eingetaucht worden war, sich von dem unteren Teil nicht unterschied.

Niederschläge auf Nickel.

Wie auf Aluminium entstand auch auf dem Nickel ein schlecht haftender Überzug. Die gereinigte und als Kathode in das Schwarzbad eingefügte Nickelplatte wies bei 1,4 Volt und 0,3 Amp. nur eine schwache Gasentwicklung auf. Es bildete sich kein schwarzer, sondern ein grauer Beschlag, der durch Biegen leicht abfiel.

Ein anderes Nickelblech 8,5×6 wurde nach vorhergegangener, gründlicher mechanischer Reinigung, durch die es glatt und glänzend wurde, im Vorbad entfettet und verzinkt. Die Stromstärke betrug 0,9 Amp., die Zinkanode war ebenso wie die Nickelanode 8,5×6 groß. Auf dem nach etwa einer viertel Stunde entstandenen, starken Zinküberzug wurde dann der Schwarzbadbeschlag erzeugt. Beim Einhängen der Kathode fand infolge Auflösung von Zink wieder Wasserstoffentwicklung statt, die bei Stromdurchgang lebhafter wurde. Die Klemmenspannung betrug 1,3 Volt, die Stromstärke 0,8 Amp. Nach etwa einer Stunde, während welcher die Lösung schwach sauer gehalten wurde, war ein dicker schwarzer Beschlag entstanden, der eine förmliche Kruste bildete. Es wurde dies hier zum erstenmal beobachtet, denn im allgemeinen war der in ähnlichem Zeitraum entstandene Beschlag glatt und je nach der Unterlage auch glänzend, hier aber war er von mehr poröser, nicht kompakter Struktur. Beim Biegen der Platte sprang er ab, doch kam dabei nicht die helle Farbe der Unterlage, entweder die des Zinks oder die des Nickels zum Vorschein, sondern die Platte blieb auch an den stark gebogenen Stellen dunkel. Es ist dies auch ein Unterschied von den vorhergehenden Versuchen, da z. B. beim Kupfer die rote, beim Aluminium die weiße Farbe des Metalls sichtbar wurde. Wir haben hier also anscheinend eine zuerst entstandene, gut haftende untere Schicht, auf der sich der Beschlag weiter aufbaut, dann aber infolge seiner Sprödigkeit leicht zum Abspringen gebracht werden kann. Nachfolgende Versuche zeigen die Richtigkeit dieser Behauptung.

Die vom Beschlag befreite und neuerdings gereinigte Nickelplatte wurde nochmals mit 1,0 Amp. im Vorbad etwa eine Viertelstunde verzinkt und dann im Schwarzbad mit etwa 1,3 Volt Klemmenspannung und 0,5 Amp. Stromstärke galvanisch überzogen. Nach etwa 20 Minuten war ein schöner schwarzer Beschlag entstanden, der beim Biegen der Platte auch wieder nur oberflächlich absprang. Ich stellte mir deshalb noch einen ganz dünnen Schwarzbadüberzug her. Nach der Verzinkung wurde das vorher blank geriebene Blech nur einige Minuten im Schwarzbad gelassen. Es entstand dabei ein sehr gut haftender Beschlag, von dem auch bei starkem Biegen des Blechs nichts abging.

Niederschläge auf blankem und galvanisch verzinktem Zink.

Ähnlich liegen die Verhältnisse auch beim Zink. Eine Zinkplatte 8,5×6 wurde mit Schmirgelpapier und Drahtbürste blank gerieben und bei 1,3 Volt Klemmenspannung und 0,5 Amp. Stromstärke dem Stromdurchgang im Schwarzbad ausgesetzt. Unter lebhafter Gasentwicklung zeigte sich nach etwa 20 Minuten ein schöner, schwarzer Beschlag, der beim Biegen und Knicken des Bleches glatt abfiel. Wurde dagegen das Zink nur einige Minuten im Schwarzbad gelassen, so haftete der entstandene, ganz dünne Überzug bedeutend besser. Ähnlich verhielt sich auch Aluminium, auch hier zeigte der dünne Überzug größere Haltbarkeit als der dicke. Anders dagegen war es beim Kupfer. Eine nicht verzinkte Kupferplatte wurde mit einem nur ganz dünnen Überzug versehen, wobei wieder das Ansetzen der Gasbläschen zu beobachten war. Der entstandene ganz dünne Beschlag sprang beim Biegen leicht ab.

Anschließend hieran wurde auch eine Fällung auf ein galvanisch verzinktes Zinkblech ausgeführt. Nachdem das Zink mit etwa 0,8 Amp. im Vorbad unter guter Gasentwicklung mit einem schönen Überzug versehen war, wurde es mit 1,5 Volt und 0,4 Amp. im Schwarzbad dem Stromdurchgang ausgesetzt. Nach etwa einer Stunde war ein dicker, gleichmäßiger, schwarzer Beschlag entstanden. Beim Biegen des Bleches löste er sich pulverig ab, doch blieb das Blech auch an den am stärksten gebogenen Stellen im Gegensatz zum nicht galvanisch verzinkten Zink noch mit einem schwarzen Überzug versehen. Es zeigte sich also auch hier, wie beim verzinkten Nickel deutlich die feste Bindung der unteren, direkt auf dem Zink aufliegenden Schicht.

Niederschläge auf galvanisch verbleiten Metallen.

Nach den beim Eisen gemachten Erfahrungen über die Einwirkung der Oberflächenstruktur der Unterlage auf die Farbe des Beschlags hätte man beim Blei keinen so schön schwarzen Beschlag erwarten sollen. Da er sich auch noch durch seine

gute Haltbarkeit auszeichnete, wurden auch einige Versuche gemacht, Metalle zu verbleien und dann zu schwärzen. Als Bleibad wurde folgende Lösung hergestellt: 50 g Kaliumhydroxyd wurden in ein Viertel Liter Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und dann 5 g Bleioxyd unter Umrühren langsam eingetragen. Dann wurde die Lösung auf ein Liter verdünnt. Als Anoden benützte ich Bleiplatten, die öfters mit einer Drahtbürste abgekratzt wurden, um das gebildete Bleisuperoxyd zu entfernen. Bei geringer Spannung schied sich das Blei schwammig ab, dagegen erhielt ich bei 3,4 Volt und 0,3 Amp. auf der Kupferplatte 9×12 einen gleichmäßigen Bleiüberzug, der aber so schlecht haftete, daß er zum Teil mit Papier abgerieben werden konnte. Es scheiterten also diese Versuche schon daran, daß es sehr schwierig ist, einen guten Bleiüberzug galvanisch herzustellen. Die so präparierte Kupferplatte wurde mit 1,4 Volt und 0,3 Amp. ins Schwarzbad eingehängt und dabei bei sehr schwacher Gasentwicklung ein schwarzer und schlecht haftender Beschlag erhalten. Eine wie oben verbleite Eisenplatte gab unter den üblichen Bedingungen einen schwarzgrauen, schlecht haftenden Beschlag. Durch die allerdings sehr mangelhafte Verbleiung wurde also die Erwartung, einen gut haftenden Überzug zu erhalten, nicht erfüllt.

Niederschläge auf Platin.

Zum Schluß wurden noch Schwarzbadbeschläge auf Platin gemacht. Ein Platinblech wurde mit Sodalösung ausgekocht und nach gründlichem Abspülen mit destilliertem Wasser als Kathode in das Schwarzbad eingehängt. Bei einer Spannung von 1,4 Volt und 0,3 Amp. Stromstärke überzog es sich unter lebhafter Gasentwicklung mit einer dunklen Schicht, die anfangs in den verschiedensten Farben schillerte. Es waren dies, wie auch schon bei der Zinkanode beobachtet wurde, die Interferenzfarben, die eine äußerst dünne schwarze Schicht auf einem glänzenden Körper erzeugt. Nach einstündiger Elektrolyse hatte sich auf dem Platin ein schön schwarzer, glänzender Beschlag gebildet, der sich leicht ablösen ließ, bezw. beim Biegen des Bleches leicht absprang. Beim nächsten Versuch wurde eben-

falls bei 1,4 Volt derselbe leicht abspringende Beschlag erhalten. Eine Fällung auf ältere, schon etwas korrodierte Platinbleche lieferte bei 1,4 Volt etwas besser haftende Beschläge. Dabei unterschieden sich die gleichzeitig und in derselben Lösung erzeugten Beschläge dadurch, daß der eine glänzender und tiefer schwarz war als der andere. Ein neues, glattes Platinblech ergab bei 1,4 Volt einen leicht abspringenden Beschlag. Ein Versuch, bei dem die Temperatur 30 Grad und ein solcher, bei dem sie 18 Grad betrug, gaben ebensowenig eine Änderung im Beschlag wie eine Fällung bei etwa 55 Grad. Eine Fällung bei 15 Grad, bei der nur 2 Volt, aber 10 Ω Widerstand eingeschaltet waren, ergab bei einer abgelesenen Spannung von 1,3 Volt und 0,05 Amp. Stromstärke unter nur sehr schwacher Gasentwicklung den gleichen, ziemlich schlecht haftenden Beschlag, wie er bei großer Stromstärke und höherer Temperatur schon erhalten worden war. Doch scheint es, daß schon ausgenütztere Lösungen eine größere Stromstärke nötig haben, um die gleiche Spannung zu erhalten. Von Einfluß ist dabei allerdings, daß die biegsamen Platinbleche in wechselnder Entfernung von der Anode sich befinden und dadurch die Widerstände im Bad verschieden sind. In einer frisch bereiteten Lösung wurden z. B. für die beiden gleichen Platinblechpaare abgelesen 1,3 Volt und 0,9 Amp., in einer schon ziemlich verbrauchten dagegen 1,3 bis 1,4 Volt und 1,4 bis 1,5 Amp. Auch erschien der Beschlag aus frischen Lösungen schwärzer und haftete etwas besser, aus verbrauchten Lösungen dagegen hatte er ein mehr metallisches Aussehen. Bei späteren Versuchen wurden auch Fällungen erhalten, die im Gegensatz zu den hier beschriebenen sehr fest auf dem Platin hafteten.

Der Umstand, daß im allgemeinen aber der Niederschlag von Platin leicht abgelöst werden kann, macht dieses ganz besonders geeignet zur Herstellung des für die Untersuchung der Zusammensetzung des schwarzen Beschlags nötigen Materials.

Es war noch interessant auch einen Beschlag auf einem verzinkten Platinblech herzustellen. Da sich aber das Zink beim direkten Niederschlagen auf Platin mit diesem legiert, wurde das Platinblech erst verkupfert. Zu diesem Zweck wurde es nach dem Auskochen mit verdünnter Salpetersäure als Kathode

in eine sehr verdünnte Kupfersulfatlösung gebracht, die mit 2 Volumprozent konzentrierter Salpetersäure versetzt war und mit einer Stromstärke von 0,5 Amp. ($J_{D\,100} = 1$ Amp.) verkupfert. Hierauf wurde es im Vorbad mit dem üblichen Zinküberzug versehen. Mit 1,3 Volt und 0,15 Amp. im Schwarzbad behandelt, zeigte es lebhafte Gasentwicklung, die aber bald schwächer wurde. Nach etwa einer Stunde war ein mehr dunkelgrau als schwarz gefärbter Beschlag entstanden, der auch einen schwachen Stich ins Bräunliche zeigte. Beim Biegen sprang er ab, wobei das Kupfer zum Vorschein kam. Obwohl wir also hier dieselbe Voraussetzung wie beim ersten Schwarzbadversuch hatten, nämlich verzinktes Kupfer, machte sich doch der Einfluß des Platins noch so stark geltend, daß weder in der Farbe noch in der Haltbarkeit des Niederschlages eine Übereinstimmung damit erzielt wurde.

Durch Veränderungen in der Zusammensetzung der Schwarzbadlösung suchte ich eine Besserung des Anhaftens der Beschläge auf Platin zu erreichen, aber ohne Erfolg. So gab ich geringe und auch größere Mengen von Rhodanammonium, von Nickel- und Zinksulfat zu, ließ die Lösung basisch werden und machte sie schwächer und stärker zitronensauer, ohne eine Änderung des Beschlages zu erzielen. Auch das Einfügen einer Zinkanode statt einer Nickelanode oder von zwei verschiedenen Anoden aus diesen Metallen gleichzeitig blieb ohne Einfluß auf die Haltbarkeit des Beschlags auf dem Metall.

Ähnlichkeiten und Verschiedenheiten der Schwarzbadüberzüge auf den verschiedenen Metallen.

Wie aus den vorhergehenden Versuchen ersichtlich ist, sind bei den verschiedenen Metallen Beschläge mit verschiedenen Eigenschaften entstanden. Auf die Zusammensetzung und Untersuchung soll hier noch nicht eingegangen werden, es wird dies im nächsten Teil der Arbeit behandelt.

Die Fällungen haben gezeigt, daß alle Beschläge gemeinschaftlich die dunkle Farbe haben, doch zeigen sich Abstufungen von grau bis schwarz und tiefschwarz. Die Beschläge sind matt bis glänzend, je nachdem die Unterlage rauh oder

poliert ist, wie die Versuche mit gewöhnlichem und poliertem Eisen gezeigt haben. Hier ist auch am deutlichsten die Einwirkung der Oberflächenbeschaffenheit der Unterlage auf die Farbe zu erkennen. Glatte Oberflächen erscheinen nach dem Überziehen schwarz, rauhe dagegen mehr grau. Ganz ohne Einfluß scheint jedoch die Art des zu überziehenden Metalls nicht zu sein, denn während an anderen Blechen, die auch nicht besonders geglättet waren, schwarze Beschläge leicht zu erzielen waren, war dies beim Eisen erst auf einer polierten Oberfläche zu erreichen. Merkwürdig ist auch das Verhalten des Bleis. Auf demselben entstand, ohne daß die Oberfläche der Bleiplatte besonders glatt gewesen wäre, — sie war mit Schmirgelpapier abgerieben — ein Beschlag von tiefschwarzer Farbe. Bei dem immerhin besser geglätteten Kupferblech war der Beschlag auch schwarz, zeigte aber einen Stich ins Bräunliche. Es dürfte dies darauf beruhen, daß der Schwarzbadbeschlag, wie alle galvanischen Überzüge, porös ist, und diese Porosität gerade beim Kupfer durch das gleich festgestellte Ansetzen von Gasbläschen begünstigt wurde. Es kann also wohl die Farbe des Beschlags durch die durchscheinende, leuchtend rote Unterlage beeinflußt sein. Ebenso ist es beim verkupferten und dann verzinkten Platin. Da beim Abspringen des Beschlags direkt das Kupfer zum Vorschein kommt, ist wahrscheinlich in der sauren Lösung des Schwarzbads schon vor genügendem Schutz der dünnen Zinkschicht durch den schwarzen Beschlag die Hauptmenge des galvanisch niedergeschlagenen Zinks wieder in Lösung gegangen und dadurch eigentlich mehr das Kupfer als das Zink zur direkten Unterlage geworden. Dadurch erklärt sich auch das verhältnismäßig schlechte Anhaften des Beschlags. Es bleibt also in der Farbenverschiedenheit als bedeutendste Abweichung die tiefschwarze Farbe des Beschlags auf Blei.

Mehr Verschiedenheiten zeigen sich, wie die vorstehenden Versuche ergaben, in dem Festhaften der Schwarzbadüberzüge auf den verschiedenen Metallen. Allgemein sei bemerkt, daß dünne Beschläge besser haften als dicke. Es beruht dies auf den physikalischen Eigenschaften derselben. Ein dicker, spröder Beschlag kann beim Biegen der Unterlage dieser nicht so biegsam folgen wie ein dünner und springt deshalb, wodurch

er abfallen muß. Daß aber auch ein ganz dünner Beschlag schlecht haften kann, zeigte uns der Versuch mit Kupfer, auch auf Aluminium haftete er nicht besonders gut. Fest gebunden erscheint der Überzug in dünner Schicht vor allem mit Blei und allen gut verzinkten Metallen, auch auf Nickel haftet er noch gut. Wird er dagegen in dicker Schicht niedergeschlagen, so haftet er sehr schlecht außer auf Kupfer noch auf Aluminium, Eisen, Nickel und Zink, doch läßt sich auch bei diesen Metallen eine gute Haltbarkeit durch vorhergehende galvanische Verzinkung der Unterlage erzielen.

Durch viele Versuche ist erwiesen, daß das elektrolytisch gefällte Zink sich gerne mit seiner Unterlage legiert, so mit Platin und ebenso mit Kupfer. Eine dünne Schicht Zink elektrolytisch auf Kupfer niedergeschlagen, verliert allmählich ihre hellgraue Farbe und nimmt die Farbe des Messings an. Überhaupt scheiden sich Metalle, die sich in ihren Potentialen nahe stehen, leicht legiert ab, wir können also hier wohl die Bildung von Legierungen, die zwischen den im Potential sich ziemlich nahestehenden Nickel und Zink sich vollzieht, als wesentlich an der guten Haltbarkeit des Beschlags annehmen.

Es erklärt sich so auch das bessere Anhaften eines nur dünnen Überzuges. Solange der sich bildende Beschlag, bezw. das in demselben vorhandene freie Metall mit dem Metall der Unterlage in Berührung kommt, ist viel leichter die Möglichkeit der Bildung einer Legierung gegeben, als wenn der Beschlag schon die Unterlage vollständig verdeckt hat und nur noch die freien Metalle des Beschlags unter sich zur Bindung wirksam sind.

II. Eigenschaften und Zusammensetzung von Schwarzbadniederschlägen.

Im vorhergehenden Teil wurde schon angedeutet, daß der schwarze Niederschlag ein Metallsulfid enthalten muß und zwar der Farbe nach zu schließen, Nickelsulfid. Auch wurde schon das Vorhandensein einer organischen Substanz in ihm beobachtet.

Um die Zusammensetzung der Niederschläge genauer feststellen zu können, führte ich eine eingehende Untersuchung aus.

Was seine Eigenschaften anbelangt, so ist noch zu erwähnen, daß er luftbeständig ist, sowohl für sich, als auch auf der Unterlage. Durch Abspülen mit Wasser, Alkohol oder Äther wird er nicht verändert, auch nicht durch längere Berührung mit diesen Flüssigkeiten. Läßt man Wassertropfen auf den geschwärzten Metallen eintrocknen, so werden die Überzüge fleckig. So gibt destilliertes Wasser auf geschwärztem Aluminium schmutzig dunkelbraune Flecken, auf geschwärztem, poliertem Eisen zeigen sich Rostflecken, die nach dem Abwischen des Rostes matte Stellen hinterlassen. Ähnlich ist es auch bei anderen Metallen wie Kupfer und Nickel, immer hinterlassen eintrocknende Wassertropfen deutlich erkennbare Spuren.

Bei nicht zu starkem Erhitzen des Beschlags auf seiner Unterlage tritt eine äußerliche Veränderung nicht ein. Unter dem Mikroskop zeigt der Beschlag amorphe Struktur. Im Glührörchen erhitzt, riecht er nach verbrannter organischer Substanz, auch entwickelt sich ein weißer Rauch, und an den kälteren Teilen des Röhrchens schlägt sich eine beträchtliche Menge Wasser nieder, obwohl der Beschlag längere Zeit im evakuierten Exsikkator getrocknet war. Im Glühtiegel erhitzt wird die Substanz schmutzig grünlichgelb, auch ergeben sich dabei beträchtliche Gewichtsverluste. So betrug der Glühverlust bei 0,7890 g angewandter Substanz 0,127 g, also 16%, von einem anderen Teil der Substanz bei 0,6624 g angewandter Substanz war eine Gewichtsabnahme von 0,1054 g also 15,91 % Glühverlust zu beobachten.

Von Säuren wird der Beschlag leicht angegriffen, besonders in der Wärme, doch wird er nicht vollständig gelöst, sondern es hinterbleibt ein in Königswasser löslicher, geringer Rückstand von Nickelsulfid. Beim Lösen tritt starker Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, der auch mit den üblichen Reagenzien (Bleipapier) nachgewiesen wurde. Daneben machte sich aber, wie dies schon beim Lösen der Beschläge auf den verschiedeneu Metallen beobachtet wurde, ein intensiver unangenehmer Geruch (an faule Zwiebeln erinnernd) bemerkbar, vermutlich von einer schwefelhaltigen organischen Substanz herrührend. Erst durch langes Kochen mit Salzsäure oder besser durch wiederholtes Ein-

dampfen der Lösung war der Geruch wegzubringen. Auch durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther gelang es, die Lösung ziemlich, aber nicht vollständig von dem Geruch zu befreien. Beim Verdunsten des angewandten Äthers blieben dann einige feine, ölige Tröpfchen an den Gefäßwandungen hängen, die den vorerwähnten, unangenehmen Geruch in konzentriertem Maße besaßen. In dem Öl schien auch einmal nach längerem Stehen sich eine weiße kristallinische Ausscheidung zu bilden, doch wurde die Masse schon wieder ölig, bevor eine Bestimmung der kristallinischen Substanz möglich gewesen wäre. Trotz starker Abkühlung konnten keine Kristalle mehr erhalten werden, und da die Menge der vorhandenen öligen Substanz zur Untersuchung viel zu gering war, wurde zunächst nicht weiter über diesen Körper gearbeitet.

Um die Zusammensetzung des Beschlags zu ermitteln, wurde zuerst eine qualitative Analyse ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde die fein pulverisierte Substanz so lange mit Königswasser erhitzt, bis völlige Lösung eintrat, und dann die Lösung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand war grün gefärbt und besaß stark hygroskopische Eigenschaften, woraus auf die Anwesenheit von Nickel und von Zink als Zinkchlorid geschlossen werden mußte. Die Substanz wurde nun mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure aufgenommen. In einer kleinen Probe der Lösung entstand mit Bariumchlorid der charakteristische Niederschlag von Bariumsulfat in ziemlicher Menge, wodurch die Anwesenheit wesentlicher Schwefelmengen bewiesen ist. Den andern Teil der Lösung versetzte ich mit Ammoniak und Ammoniumsulfid, wodurch ein schwarzer Niederschlag entstand. Beim Filtrieren ging die Lösung mit brauner Farbe durch das Filter, wodurch schon die Anwesenheit von Nickel bewiesen ist. Der Niederschlag, der mit sehr verdünnter Salzsäure ausgewaschen wurde, bestand aus Nickelsulfid. Nach Entfernung des Nickels aus dem Filtrat wurde darin das Zink unter Zugabe von Natriumacetat als weißes Zinksulfid gefällt, das auf Kohle mit Soda geschmolzen den bekannten, in der Hitze gelben, in der Kälte weißen Beschlag von Zinkoxyd gibt und mit Kobaltnitrat geglüht, Rinmannsgrün liefert. Weitere Metalle wurden in dem Beschlag nicht gefunden.

Über die quantitative Bestimmung von Schwefel, Nickel und Zink.

Nach diesen allgemeinen Feststellungen wurde eine Reihe quantitativer Analysen mit den verschiedentlich auf Platin erhaltenen Beschlägen gemacht, die fein pulverisiert und längere Zeit im evakuierten Exsikkator getrocknet waren. Zuerst wurden einige Schwefelbestimmungen ausgeführt. Die Oxydation des Schwefels zu Sulfat wurde in dem Daniel'schen Apparat vorgenommen. In diesem erfolgt die Aufschließung der Sulfide mit Bromsalzsäure und folgender Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure. Gewöhnlich verwendete ich 0,4 bis 0,5 g Substanz, die aber vor der Zugabe der Bromsalzsäure zuerst mit etwas Bromwasser übergossen wurde, um eine zu plötzliche, stürmische Gasentwicklung zu vermeiden. Dann wurde Bromsalzsäure in einer solchen Menge zugegeben, daß auf je ein Dezigramm angew. Substanz 2 ccm derselben trafen. Nach einigem Stehen und Umschütteln ließ ich die gleiche Menge konzentrierter Salpetersäure zufließen und erwärmte den Apparat vorsichtig auf dem Wasserbad, worauf er noch etwa 6 Stunden oder über Nacht stehen gelassen wurde. Die ganze Flüssigkeit samt dem vorgeschalteten Bromwasser wurde dann in eine Porzellanschale gefüllt, auf dem Wasserbad eingedampft und mit Salzsäure mehrmals zur Trockne verdampft, um die Salpetersäure zu entfernen. Dann wurde mit Wasser und etwas Salzsäure aufgenommen, und der Schwefel in der üblichen Weise als Bariumsulfat gefällt und bestimmt. In dieser Weise wurden die sämtlichen folgenden Schwefelbestimmungen ausgeführt. Bei der Untersuchung einiger, bei verschiedenen Gelegenheiten auf Platin erhaltener Beschläge zeigte sich das merkwürdige Resultat, daß die verschiedenen Beschläge sehr differierende Resultate ergaben, sodaß also Beschläge oft trotz gleichen Aussehens verschiedene Zusammensetzungen haben müssen. So ergab sich bei verschiedenen Substanzen ein Schwefelgehalt von 8,8%, 8,1% und 8,4%. Zur genauen Festlegung und Begründung dieser Unterschiede war es daher nötig, eine planmäßige Reihe von Bestimmungen auszuführen, über welche später berichtet wird.

Die Trennung und Bestimmung der beiden vorhandenen Metalle, des Zinks und Nickels ist mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft. Erst habe ich versucht, die Trennung gewichtsanalytisch durchzuführen, durch Fällen des Zinks als Sulfid bei Gegenwart von Ameisensäure und Fällung des Nickels als Sulfür. Doch waren die Resultate wenig befriedigend. Ich ging daher zu folgender, von Dr. Daniel angegebener Methode über: Die das Nickel und Zink enthaltende Lösung wird abgedampft und von Säuren vollkommen befreit, der Rückstand wird mit $\frac{n}{300}$ Salzsäure aufgenommen, auch wird soviel Ammoniumchlorid zugegeben, daß die Lösung nach dem Verdünnen auf 250 ccm $^1/_{10}$ normal in Bezug auf Ammoniumchlorid ist. Man braucht also etwa 225 ccm $\frac{n}{300}$ Salzsäure und 25 ccm $\frac{n}{1}$ Ammoniumchlorid. Dann wird in der Kälte etwa $^3/_4$ Stunden lang ein kräftiger Strom von Schwefelwasserstoff durchgeschickt, im Goochtiegel filtriert und mit $\frac{n}{10}$ Ammoniumchloridlösung ausgewaschen. Zum Auswaschen genügen im allgemeinen etwa 130 ccm, sodaß man etwa 380 ccm Filtrat hat, die auf $\frac{n}{10}$ salzsauer gebracht werden. Jetzt wird zum Sieden erhitzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dabei wird soviel $\frac{n}{1}$ Ammoniak zugegeben, bis die Lösung nach Ammoniak riecht. Der erhaltene Niederschlag wird dann möglichst rasch mit dem unterdessen vorbereiteten Waschwasser ausgewaschen. Dieses besteht aus Schwefelwasserstoffwasser, das $^1/_{10}$ normal in bezug auf Ammonkarbonat und $^1/_{20}$ normal in bezug auf Ammoniak ist, und dabei eine Temperatur von etwa 60 Grad hat. Die nach den vorliegenden Angaben erhaltenen Resultate sind für Zink gut, für Nickel dagegen läßt sich nur schwer eine Übereinstimmung der Resultate erzielen, da die Zugabe von Ammoniak während der Nickelfällung leicht eine ungenügende Fällung oder ein Wiederauflösen von geringen Teilen des Sulfids zur Folge hat. Selbstverständlich führte ich zur Prüfung der Methode erst einige Analysen mit abgewogenen Mengen reiner Nickel- und Zinksalze aus.

Für die Trennung von Zink und Nickel liegt auch eine elektrolytische Methode von Foregger[1]) vor. Diese besagt: Die beiden Sulfate in Mengen von 0,2 g Metall werden in Lösung gebracht und mit 10 g Ammoniumsulfat, 10 g Ammoniumkarbonat und 10 ccm starken Ammoniak versetzt. Dann wird auf ca. 150 ccm verdünnt, auf 50—60 Grad erwärmt und nun elektrolysiert. Anfangs werden 0,3—0,5 Amp. Stromdichte angewendet, später dann 1—1,5 Amp. Es scheidet sich dabei Nickel als festhaftender Niederschlag ab, während das Zink auch bei großen Stromdichten in Lösung bleibt. Der Nickelniederschlag zeigt gelegentlich Braunfärbung durch eingeschlossenes Nickeloxyd, die Resultate werden dadurch zu hoch. Die abgegossene Zinklösung wird mit Natronlauge übersättigt und bei 60—70 Grad mit 0,8—1 Amp. Stromdichte niedergeschlagen. In etwa 3½ Stunden ist alles Zink gefällt. — Die mit dieser Methode erzielten Ergebnisse waren für Nickel zu hoch, da der Beschlag infolge Bildung von Oxyd gewöhnlich braun war, störender noch war, daß die Fällung des Zinks aus der alkalischen Lösung nicht durchgeführt werden konnte, da sich das Zink, noch ehe die Fällung vollendet war, oft wieder zum großen Teil auflöste, sodaß auf der verkupferten Winkler'schen Drahtnetzelektrode das Kupfer wieder zum Vorschein kam. — Ebenso ging es bei den folgenden Versuchen nach der von Blankenberg[2]) angegebenen Methode. Die Lösung der Sulfate wird mit 20 g Ammonsulfat versetzt, 25 ccm konzentriertes Ammoniak vom spez. Gewicht 0,91 zugegeben und noch 0,5—1 g kristallisiertes Natriumsulfit Na_2SO_3 hinzugefügt. Dann wird auf 250 ccm verdünnt und das Nickel am Winkler'schen Drahtnetz mit einer Stromstärke von 0,1 Amp. niedergeschlagen. Die Temperatur ist möglichst hoch zu nehmen, am besten nahe dem Siedepunkt (etwa 95 Grad), was dadurch zu erreichen ist, daß man das Elektrolysiergefäß in langsam siedendes Wasser einhängt. Die angewendete Menge beträgt 0,2—0,3 g Metall. — Es gelang mir auf diese Weise schöne, zinkfreie Niederschläge mit übereinstimmenden Resultaten zu erhalten. Auch das Zink

---

[1]) Foregger, Dissertation, Bern 1896.

[2]) Blankenberg, Dissertation, Dresden 1907.

ergab aus den verwendeten reinen Nickel- und Zinksalzen richtige Resultate. Nach Blankenberg wird nämlich nach der Nickelfällung für das verdampfte Ammoniak der Lösung wieder 5 ccm konz. Ammoniak zugegeben und mit 0,3 – 0,5 Amp. Stromstärke mit der verkupferten Winkler'schen Drahtnetzelektrode elektrolysiert. Es lassen sich dabei etwa 0,16 g Zink in 2—3 Stunden abscheiden.

Gute Resultate wurden aber nur in den Mischungen aus den reinen Salzlösungen erhalten. Bei der elektrolytischen Bestimmung der von den Beschlägen herrührenden Lösungen fiel zwar anfangs das Zink schön aus, löste sich aber meistens ganz oder teilweise wieder auf und zwar bei Versuchen mit niederer sowohl als auch mit hoher Temperatur. Diese Erscheinung ist in den sehr geringen Eisenmengen begründet, die im Beschlag vorhanden sind, da die Materialien für das Bad nicht vollständig rein waren. Ich habe deshalb bei den folgenden Trennungen von Nickel und Zink das Nickel galvanisch nach der Methode von Blankenberg, das Zink hingegen gewichtsanalytisch aus $\frac{n}{300}$ Salzsäure als Sulfid bestimmt. Bei den verschiedenen Beschlägen sind die Resultate für Nickel und Zink ebenfalls veränderlich, so wurden in einem Beschlag 25,2 % Nickel und 33,8 % Zink, in einem anderen 60,7 % Nickel und 15,2 % Zink gefunden.

Bestimmung des Gehalts an freiem Metall.

Vergleicht man die für Schwefel erhaltenen Resultate mit den für die Metalle erhaltenen, so findet man, daß diese nur teilweise an Schwefel gebunden sein können. Außerdem sind der Gehalt an Nickel und Zink sehr wechselnd, ohne den Schwefelgehalt entsprechend zu beeinflussen. Es können also die Metalle entweder auf eine andere Art gebunden sein, dem starken Wassergehalt des Beschlags nach z. B. als Hydroxyl oder sie können als freies Metall vorliegen. Daß letzteres in der Tat der Fall ist, ließ sich durch einen einfachen Versuch nachweisen.

In einem kleinen Kölbchen wurde etwas der zu untersuchenden Substanz durch einen Tropftrichter mit Salzsäure

übergossen. Das Kölbchen war an eine Buntebürette angeschlossen, in welche das sich entwickelnde Gas und die vorher in dem Kölbchen schon enthaltene Luft gedrängt wurde, was durch Zugabe von Wasser nach dem Lösen des Beschlags erreicht wurde. Nach Absorption des in dem Gasgemenge enthaltenen Schwefelwasserstoffs durch Kalilauge war noch eine beträchtliche Volumenvergrößerung der aus dem Kölbchen verdrängten Luft zu bemerken, die durch den entwickelten Wasserstoff verursacht war. Da die Mengen von Nickel und Zink außerordentlich variieren, war es von großer Wichtigkeit für die Beurteilung der Beschläge, die Mengen an freiem Metall in den einzelnen Fällen bestimmen zu können. Zu diesem Zweck wurde die oben angegebene Methode in folgender Weise ausgebaut:

Eine abgewogene Menge der schwarzen Substanz wurde in ein kleines Kölbchen gebracht, das mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung führte ein Tropftrichter, durch die andere eine Kapillarröhre, die das Kölbchen mit einer Buntebürette verband. Durch den Tropftrichter wurde Salzsäure zufließen lassen, wodurch sich die Substanz löste und Gasentwicklung stattfand. Dann wurde der Gasinhalt des Kölbchens vollständig durch Wasser verdrängt, und das in der Buntebürette befindliche Gas zur Absorption des gleichzeitig mit dem Wasserstoff entwickelten Schwefelwasserstoffs mit Kalilauge 1 : 3 umgeschüttelt. Das durch das Auffüllen mit Wasser bis zu einer Marke der Kapillarröhre verdrängte Luftvolumen war vorher durch mehrere Versuche bestimmt worden. Das vollständige Übertreiben des Gasgemenges war nötig, um sämtliches Gas mit der in der Bürette befindlichen Kalilauge umschütteln zu können und so die Absorption sämtlichen entwickelten Schwefelwasserstoffs zu ermöglichen. Infolgedessen konnte auch der sonst bei derartigen Gasbestimmungen gewöhnlich verwendete Apparat von Lunge nicht benützt werden, bei dem nur die Zunahme des Gasvolumens in der angeschlossenen Meßröhre abgelesen wird. Die erhaltenen Resultate haben, wie gleich vorausgeschickt werden soll, nicht Anspruch auf absolute Genauigkeit, da außer dem leicht entfernbaren Schwefelwasserstoff beim Lösen der Substanz auch

ein organischer Körper auftritt, der sich teilweise in der Lösung befindet, teilweise aber auch gasförmig vorhanden ist. Seine Menge ist zwar nicht bedeutend, dürfte aber doch die Resultate etwas beeinflussen. Das Volumen der angewandten Substanz ist so gering, daß es vernachlässigt werden kann, ebenso fällt der durch den ganz unbedeutenden Rückstand von Nickelsulfid gebildete Fehler nicht innerhalb der meßbaren Grenzen. Es dürften also im allgemeinen die Resultate um ein Geringes zu hoch sein. Auch kann aus der erhaltenen Gasmenge kein direkter Schluß auf die Menge der vorhandenen Metalle gezogen werden, da sie sowohl von Zink als auch von Nickel herrühren kann. Eine Berechnung nach der indirekten Bestimmungsmethode ist auch unmöglich, da dazu die Bindung der Metalle, an Schwefel oder Hydroxyl oder sonstwie bekannt sein müßte. Bei der Berechnung wurde deshalb das Resultat sowohl auf das eine wie auch auf das andere Metall bezogen.

Da bei den späteren Versuchen der Gang der Bestimmung nicht jedesmal wiederholt werden kann, sollen hier einige Beispiele samt Berechnung angeführt werden.

Die angewandte Substanz betrug 0,1832 g. Das durch die Säure entwickelte Gas (um eine möglichst vollständige Zersetzung zu erhalten, wurde auch etwas erwärmt) wurde samt der vorhandenen Luft in die Buntebürette getrieben, mit Kalilauge 1 : 3 umgeschüttelt und nach dem Ersatz der Kalilauge durch Wasser das Gasvolumen abgelesen: 71,6 ccm. Davon sind die vorher ausgemessenen 62 ccm vorhandener Luft abzuziehen, sodaß 9,6 ccm Wasserstoff übrig blieben, einschließlich der geringen Menge des organischen Körpers. Unter Berücksichtigung der Temperatur, des Barometerstandes und der Tension des Wasserdampfes läßt sich jetzt das gelöste Metall berechnen. Der Barometerstand war 724 mm, die Temperatur betrug 17,5 g, die Tension des Wasserdampfes war also 14,856 mm, sodaß sich nach der Volumenformel ergibt:

$$V_0 = \frac{V\,(B - f)}{(1 + 0{,}003665 \,.\, t) \,.\, 760}$$

$$= \frac{9{,}6\ (724 - 14{,}856)}{(1 + 0{,}003665 \,.\, 17{,}5) \,.\, 760} = 8{,}418 \text{ ccm H.}$$

Der so gefundene, reduzierte Wasserstoff wiegt 8,418 ccm . 0,09 mg 0,00075762 g und entspricht entweder 0,022016 g Nickel bezw. 12,01 % Nickel oder auf Zink berechnet 0,024529 g Zink entsprechend 13,39 % Zink.

Eine andere Substanz ergab folgende Resultate: 0,1024 g angew. Substanz lieferten 83,4 — 62 21,4 ccm Wasserstoff. Der Barometerstand war 723 mm, die Temperatur 16 Grad, somit die Tension des Wasserdampfes f = 13,51. Es ergibt sich also

$$V_0 = \frac{V\,(B - f)}{(1 + 0{,}003665\,.\,t)\,.\,760} = 18{,}87 \text{ ccm H.}$$

Dieser hat ein Gewicht von $\frac{18{,}87\,.\,0{,}09}{1000} = 0{,}0016983$ g und entspricht 0,04935 g Nickel oder 0,05498 g Zink. Die Substanz enthält also an freiem Metall, wenn es als Nickel vorhanden ist, 48,19 % oder wenn es als Zink da ist, 53,69 %.

Herstellung einer Reihe von Schwarzbadbeschlägen mittels einer Nickelanode und Untersuchung derselben.

In eine frisch bereitete Schwarzbadlösung wurden als Kathoden zwei gereinigte Platinbleche (Größe $8 \times 6{,}5$ und 6×4 cm) eingehängt, als Anode diente eine Nickelplatte 8×13. Der auf den Kathoden erhaltene Beschlag wurde immer von 2 zu 2 Stunden abgenommen und die gereinigten Platinbleche wieder eingesetzt. Die lange Zeitdauer von 2 Stunden wurde gewählt, um immer genügend Material zur Untersuchung zu haben. Die Elektrolyse wurde so oft wiederholt, bis der zu untersuchende Beschlag schon während derselben abfiel. Bei sämtlichen Fällungen wurden möglichst die gleichen Bedingungen eingehalten, so konstant schwachsaure Reaktion (durch öftere Zugabe von etwas verdünnter Schwefelsäure), eine Temperatur von etwa 38 Grad (durch Einstellen der Glaswanne in ein großes Wasserbad) und eine Stromstärke von 1,3 Amp., die etwa 1,1 Volt Klemmenspannung entsprach.

I. Fällung.

Bei lebhafter Gasentwicklung wurden in 2 Stunden 2,92 g eines schön schwarzen, gut auf dem Platin haftenden Beschlages erhalten. Bei stärkerem Biegen fiel er ab. Zum guten Ablösen des Beschlags und zur Schonung der Platinbleche habe ich es vorteilhaft gefunden, diese auf einen mehr oder weniger dicken Glasstab aufzurollen.

Die Untersuchung des getrockneten und fein pulverisierten Beschlags ergab folgende Resultate:

Schwefelbestimmung:

0,4192 g Substanz ergaben 0,2508 g $BaSO_4$ entspr. 8,21 % S
0,4210 g „ „ 0,2486 g „ „ 8,10 % S
im Mittel also 8,16 % S.

Nickelbestimmung:

0,2557 g Substanz ergaben 0,0540 g Ni entspr. 21,12 % Ni

Zinkbestimmung:

0,1002 g Substanz ergaben 0,0594 g ZnS entspr. 39,78 % Zn

Metallbestimmung:

0,1832 g Substanz ergaben 9,6 ccm H entspr. 12,01 %
(12,01 % Metall berechnet auf Nickel, 13,39 % berechnet auf Zink.)

Ferner wurde von der Substanz eine Elementaranalyse ausgeführt, um zu erfahren, in welchen Mengen Kohlen- und Wasserstoff darin vorliegen. 0,1578 g Substanz ergaben 0,0276 g CO_2 und 0,0210 g H_2O entsprechend 4,72 % Kohlenstoff und 14,89 % Wasserstoff. Bei einer zweiten Analyse wurden folgende Resultate erhalten: 0,1400 g Substanz lieferten 0,0286 g CO_2 und 0,0234 g H_2O, entsprechend 4,92 % C und 18,69 % H. Während bei beiden Analysen der Kohlenstoffgehalt im Bereich der Fehlergrenzen gleich gefunden wurde, ist der Wasserstoffgehalt in der zweiten Analyse höher, doch dürften die letzten Resultate zuverlässig sein. Addiert man den Prozentgehalt sämtlicher untersuchter Bestandteile, so erhält man

8,16 % S + 21,12 % Ni + 39,78 % Zn + 4,92 % C + 18,69 % H
= 93,67 %.

Der fehlende Rest dürfte auf Sauerstoff, der in Form von Wasser, oder im organischen Körper gebunden, vorhanden ist, entfallen.

II. Fällung.

Bei lebhafter Gasentwicklung wurden wieder in 2 Stunden 2,71 g schwarzen, gut haftenden Beschlags erhalten. Alle Bedingungen waren die gleichen wie bei Fällung I. Die Untersuchung des Beschlags ergab folgende Resultate:

Schwefelbestimmung:

0,4530 g Substanz ergaben 0,2896 g $BaSO_4$ entspr. 8,88 % S
0,4278 g „ „ 0,2804 g „ „ 9,00 % S
im Mittel also 8,94 % S.

Nickelbestimmung:

0,2577 g Substanz ergaben 0,0614 g Nickel entspr. 23,82 % Ni

Zinkbestimmung:

0,1018 g Substanz ergaben 0,0554 g ZnS entspr. 36,52 % Zn

Metallbestimmung:

0,1492 g Substanz ergaben 8,4 ccm H entspr. 12,91 % Metall (12,91 % berechnet auf Nickel, 14,42 % berechnet auf Zink).

Eine Elementaranalyse wurde nicht ausgeführt. Die Summe der erhaltenen anorganischen Bestandteile beträgt 69,28 %, also nur ein Geringes mehr als beim ersten Beschlag, bei dem 69,06 % anorganische Substanz gefunden wurde.

III. Fällung.

Unter den gleichen Bedingungen wie bei Fällung I und II wurden 2,63 g Beschlag erhalten, der sich von dem vorigen jedoch dadurch unterschied, daß er weniger tiefschwarz war und sich auch etwas leichter von den Platinblechen ablösen ließ. Seine Untersuchung ergab folgende Resultate:

Schwefelbestimmung:

0,4107 g Substanz ergaben 0,2556 g $BaSO_4$ entspr. 8,55 % S
0,4173 g „ „ 0,2584 g „ „ 8,50 % S
im Mittel also 8,53 % S.

Nickelbestimmung:

0,2168 g Substanz ergaben 0,0938 g Ni entspr. 43,27 % Ni

Zinkbestimmung:

0,1083 g Substanz ergaben 0,0408 g ZnS entspr. 25,28 % Zn

Metallbestimmung:

0,1144 g Substanz ergaben 12,4 ccm H entspr. 24,92 % Metall (24,92 % Metall auf Nickel berechnet, 27,76 % auf Zink berechnet).

Es zeigte sich also hier eine bedeutende Zunahme des Metallgehalts, ebenso hat sich der Gehalt an Nickel sehr vergrößert, dagegen das Zink stark abgenommen. Die Summe der anorganischen Bestandteile ist auf 77,08 % gestiegen.

IV. Fällung.

Während der Elektrolyse wurde die Gasentwicklung schwächer, auch die Klemmenspannung ging auf 1,0 Volt zurück, trotzdem die Stromstärke nach wie vor 1,3 Amp. betrug. Es wurden 2,77 g grauschwarzer Beschlag erhalten, der sich sehr leicht von den Platinblechen ablöste. Seine Untersuchung ergab folgende Zusammensetzung:

Schwefelbestimmung:

0,4082 g Substanz ergaben 0,2433 g $BaSO_4$ entspr. 8,18 % S
0,4308 g „ „ 0,2580 g „ „ 8,22 % S
somit im Mittel 8,20 % S.

Nickelbestimmung:

0,2622 g Substanz ergaben 0,1604 g Ni entspr. 61,17 % Ni

Zinkbestimmung:

0,1070 g Substanz ergaben 0,0236 g ZnS entspr. 18,40 % Zn

Metallbestimmung:

0,1027 g Substanz ergaben 17,1 ccm H entspr. 38,22 % Metall (38,22 % berechnet auf Nickel, 42,59 % berechnet auf Zink.)

Mit dem starken Anwachsen des Nickelgehalts macht sich also auch eine starke Zunahme des freien Metalls bemerkbar, der Zinkgehalt fällt rasch. Die Summe der anorganischen Bestandteile hat sich auf 84,17 % erhöht.

V. Fällung.

Bei der V. Fällung war ein weiteres Zurückgehen der Klemmenspannung zu beobachten, sie betrug nur noch 0,95 Volt. Es wurden 2,91 g Beschlag erhalten, der nun schon graue Färbung zeigte und beim Bewegen des Schwarzbades schon

während der Elektrolyse abfiel. Die Untersuchung des grauen Beschlags ergab folgende Mengenverhältnisse:

Schwefelbestimmung:

0,4195 g Substanz ergaben 0,2342 g $BaSO_4$ entspr. 7,66 % S
0,4215 g „ „ 0,2379 g „ „ 7,75 % S
im Mittel also 7,71 % S.

Nickelbestimmung:

0,2806 g Substanz ergaben 0,1886 g Ni entspr. 67,21 % Ni

Zinkbestimmung:

0,1101 g Substanz ergaben 0,0177 g ZnS entspr. 10,79 % Zn

Metallbestimmung:

0,1090 g Substanz ergaben 22,4 ccm H entspr. 47,38 % Metall
0,1052 g „ „ 21,4 ccm H „ 46,88 % „
im Mittel also 47,13 % auf Nickel bezogen oder 52,51 % als Zink.

Der Gehalt an freiem Metall steigt also weiter, ebenso der an Nickel, das Zink nimmt weiter ab. Die Summe der anorganischen Bestandteile hat sich auf 85,71 % gesteigert, der Rest dürfte wie immer auf Wasser bezw. Hydroxyl und organische Substanz entfallen.

VI. Fällung.

Bei schwacher Gasung und 0,9 Volt Klemmenspannung wurde etwa die gleiche Menge Beschlag (2,83 g) erhalten, wie bei den vorigen Fällungen. Das Gewicht ließ sich nicht so genau feststellen, da ein Teil des Beschlages während der Elektrolyse abgefallen war. Der Beschlag war grau, von fast metallischem Aussehen und wie schon erwähnt, nur sehr schlecht haftend. Die Untersuchung ergab folgende Resultate:

Schwefelbestimmung:

0,4185 g Substanz ergaben 0,2254 g $BaSO_4$ entspr. 7,39 % S
0,4168 g „ „ 0,2236 g „ „ 7,36 % S
im Mittel also 7,38 % S.

Nickelbestimmung:

0,2574 g Substanz ergaben 0,1867 g Ni entspr. 72,53 % Ni

Zinkbestimmung:

0,1246 g Substanz ergaben 0,0158 g ZnS entspr. 8,71 % Zn

Metallbestimmung:

0,1024 g Substanz ergaben 21,4 ccm H entspr. 48,19 % Metall (48,19 % berechnet auf Nickel, 55,69 % berechnet auf Zink).

Von diesem Beschlag wurde auch eine Elementaranalyse ausgeführt, die folgende Resultate ergab:

0,2065 g Substanz ergaben 0,0286 g CO_2 und 0,0140 g H_2O entspr. 3,79 % Kohlenstoff und 7,76 % Wasserstoff.

Die Summe der anorganischen Bestandteile beträgt 88,42 %, die Gesamtsumme der bestimmten Bestandteile 99,97 %.

VII. Fällung.

Bei sehr schwacher Gasentwicklung und 0,9 Volt Klemmenspannung wurden wieder 2,8 g Beschlag erhalten, der ebenso metallisch grau war wie der vorige und auch ebenso leicht von den Platinblechen, teilweise schon während der Elektrolyse, abfiel. Die Zusammensetzung dagegen war noch merklich verschieden von dem vorigen. So erhielt ich bei der

Schwefelbestimmung:

0,4276 g Substanz ergaben 0,2187 g $BaSO_4$ entspr. 7,02 % S
0,4228 g „ „ 0,2187 g „ „ 7,10 % S
also im Mittel 7,06 % S.

Nickelbestimmung:

0,2530 g Substanz ergaben 0,1928 g Ni entspr. 76,21 % Ni

Zinkbestimmung:

0,1149 g Substanz ergaben 0,0112 g ZnS entspr. 6,54 % Zn

Metallbestimmung:

0,1088 g Substanz ergaben 23,8 ccm H entspr. 50,21 % Metall (50,21 % Metall auf Nickel bezogen, 55,94 % auf Zink bezogen).

Der Beschlag besteht also jetzt etwa zur Hälfte aus freiem Metall, während dieses bei den ersten Fällungen nur etwa den achten Teil der Masse ausmachte. Einen Überblick über die Veränderungen der Beschläge ergibt folgende Tabelle:

Übersicht über die mit einer Nickelanode erzielten Schwarzbadbeschläge.

Beschlag	Stromstärke in Amp.	Menge in g	Farbe	Haftbarkeit	% Ni	% Zn	% S	Summe d. anorg. Bestandteile	% freies Metall als Ni	% freies Metall als Zn	% C	% H	Gesamtsumme aller Bestandteile
I	1,3	2,92	schwarz	gut	21,12	39,78	8,16	69,06	12,01	13,39	4,92	18,69	92,67
II	1,3	2,71	schwarz	gut	23,82	36,52	8,94	69,28	12,91	14,42	—	—	—
III	1,3	2,63	fast schw.	mäßig	43,27	25,28	8,53	77,08	24,92	27,76	—	—	—
IV	1,3	2,77	grauschw.	schlecht	61,17	14,80	8,20	84,17	38,22	42,59	—	—	—
V	1,3	2,91	grau	sehr schlecht	67,21	10,79	7,71	85,71	47,13	52,51	—	—	—
VI	1,3	2,83	met. grau	sehr schlecht	72,53	8,71	7,38	88,42	48,19	53,69	3,79	7,76	99,97
VII	1,3	2,80	metall. gr.	sehr schlecht	76,21	6,54	7,06	89,81	50,21	55,94	—	—	—

Es zeigen also schon die beiden ersten Beschläge Unterschiede in der Zusammensetzung. Bei für sich geringem Gehalt an Schwefel, enthält der zweite Beschlag schon etwas mehr, der Gehalt an Nickel und freiem Metall steigt, der Zinkgehalt fällt etwas, doch ist die Summe der anorganischen Bestandteile in beiden Fällen fast die gleiche. Auffallend groß ist die Menge der organischen Substanz, bezw. von Wasser oder Hydroxyl. Da erst vom II. Beschlag ab eine Regelmäßigkeit in der Zu- und Abnahme der einzelnen Bestandteile, sowie beim Gehalt an freiem Metall zu beobachten ist, außerdem sich in demselben der höchste Schwefelgehalt zeigt, könnte man schließen, daß erst nach etwa zweistündiger Elektrolyse mit einer Nickelanode das Bad die Zusammensetzung hat, die es zur Herstellung von Schwarzbadbeschlägen am geeignetsten macht.

Vom II. Beschlag ab fällt der Schwefelgehalt durchschnittlich um 0,4%. Rasch steigt das Nickel im III. und IV. Beschlag, nämlich um fast 20%, infolge der Anreicherung des Bades an Nickel aus der Anode, hat dann aber gegenüber dem Zink eine solche Höhe erreicht, daß eine weitere Zunahme nur noch langsam erfolgen kann, nämlich um 6,5% und 4% im V., VI. und VII. Beschlag. Der Zinkgehalt fällt erst rasch im III. und IV. Beschlag um 11% und wird dann auch noch im V., VI. und VII. Beschlag um 4% bezw. 2% und 2% kleiner. Trotzdem also die Lösung sehr viel Nickel enthält, und nur noch wenig Zink vorhanden sein kann, wird dieses nicht in der Lösung zurückgehalten, obwohl man dies nach dem sonstigen Verhalten der beiden Metalle schließen sollte. Bekanntlich wird Nickel viel leichter und auch mit kleineren Stromstärken aus Lösungen gefällt.

Im Verhältnis zum Ansteigen des Nickels steigt auch der Gehalt der Beschläge an freiem Metall erst sehr rasch dann langsamer. Abgesehen von den beiden ersten Beschlägen macht sich auch ein erst rasches dann langsameres Ansteigen des Gesamtgehaltes an anorganischen Bestandteilen bemerkbar, die organische Substanz bezw. das Wasser werden immer weniger. Führt man die Kohlenstoffmenge auf die organische Substanz zurück, so ergibt sich, daß diese auch in den schlecht haftenden, metallisch aussehenden Beschlägen in nur wenig geringerer Menge

als in den andern vorhanden ist. Andererseits wird aber der Gehalt an Wasserstoff viel geringer, es müssen also noch andere Veränderungen mit den Bestandteilen des Beschlags vor sich gehen.

Auffallend ist nämlich der anfangs konstatierte Gewichtsverlust von 16% beim Glühen des Beschlags. Es war dabei schwarzer Beschlag verwendet worden, der also aus noch nicht verbrauchter Lösung stammte und wohl eine Zusammensetzung haben konnte, die dem ersten bis dritten Beschlag entsprach. Dabei wurde auch die Farbenänderung durch das Erhitzen festgestellt, die sich jetzt auf folgende Weise erklären läßt: Das in Beschlag befindliche Nickelsulfid geht beim Glühen in grünes basisches Sulfat über. Das Zinksulfid geht in Sulfat über und verdeckt zum Teil die grüne Farbe des Nickelsulfats. Andererseits bilden sich aus den vorhandenen Metallen oder auch Metallhydroxyden braunes Nickeloxyd und gelbes Zinkoxyd, wodurch schließlich die unreine, grünlich-gelbe Farbe der Masse entsteht.

Herstellung einer Reihe von Schwarzbadbeschlägen mittelst einer Zinkanode und Untersuchung derselben.

Bei den vorhergehenden Versuchen diente als Anode bei der Herstellung der schwarzen Überzüge eine Nickelelektrode. Es war nun interessant, auch das Zink auf seinen Einfluß auf den Beschlag näher zu untersuchen, daher wurde eine ähnliche Reihe von Fällungen wie die vorstehenden mit einer Zinkanode ausgeführt. Es wurden wieder nach je 2 Stunden die auf dem Platinkathoden entstandenen Beschläge abgelöst und die gereinigten Platinbleche wieder in die schwachsaure Lösung eingehängt. Im übrigen waren die Bedingungen die gleichen wie vorher. Bei Beginn der Elektrolysen wurden 1,4 Volt Spannung eingeschaltet, denen eine Stromstärke von 0,9 Amp. entsprach, im weiteren Verlauf der Fällungen jedoch sank die Stromstärke bis auf 0,23 Amp. Hätte ich bei dieser Versuchsreihe auch die Stromstärke konstant halten wollen, so wäre die Spannung zu hoch gestiegen.

I. Fällung.

Bei der I. Fällung findet lebhafte Gasentwicklung an der Kathode statt, auch die Anode gast sehr stark und überzieht sich bald mit einem schwarzen Beschlag. Nach zweistündigem Stromdurchgang waren 2,4 g tiefschwarzer Beschlag entstanden, der auf dem Platin gut haftete. Eine Untersuchung des Beschlages lieferte folgende Resultate:

Schwefelbestimmung:

0,4036 g Subst. ergaben 0,2364 g $BaSO_4$ entspr. 8,04 % S

Nickelbestimmung:

0,2506 g Subst. ergaben 0,0482 g Ni entspr. 19,23 % Ni

Zinkbestimmung:

0,1128 g Subst. ergaben 0,0716 g ZnS entspr. 42,59 % Zn

Metallbestimmung:

0,1406 g Subst. ergaben 7,2 g ccm H entspr. 11,56 %

0,2064 „ „ „ 9,8 „ „ „ entspr. 10,75 %

Im Mittel ergibt sich also 11,15 % freies Metall als Nickel berechnet, oder 12,42 % bezogen auf Zink.

Diese Resultate zeigen also sehr große Übereinstimmung mit den Werten, die für den mit einer Nickelanode erhaltenen Beschlag gefunden wurden. Nur das Nickel ist etwas zurückgegangen, der Zinkgehalt etwas gestiegen, was durch das anodisch gelöste Zink ganz natürlich erscheint.

II. Fällung.

Bei der zweiten Fällung ist die Gasentwicklung schon schwächer geworden als bei der ersten, gegen Ende dieses Versuches gehen auch die Stromstärken langsam zurück. Es wurden 2,2 g schön schwarzer Beschlag erhalten, der sehr gut auf dem Platinblech haftete. Die Untersuchung derselben ergab folgende Resultate:

Schwefelbestimmung:

0,4237 g Subst. ergaben 0,2506 g $BaSO_4$ entspr. 8,12 % S

Nickelbestimmung:

0,3088 g Subst. ergaben 0,0528 g Ni entspr. 17,09 % Ni

Zinkbestimmung:

0,1138 g Subst. ergaben 0,0762 g ZnS entspr. 44,93% Zn

Metallbestimmung:

0,1939 g Subst. ergaben 7,4 ccm H entspr. 8,64%

(8,64% berechnet auf Nickel, oder 9,63% auf Zink).

Der Schwefelgehalt bleibt also nahezu gleich dem des vorigen Beschlags, Nickel und Zink fallen bezw. steigen um etwa 2%, es macht sich also der Einfluß der Zinkanode weiter geltend.

III. Fällung.

Bei der dritten Fällung entsteht unter schwacher Gasentwicklung bei nur noch 0,45 Amp. Stromstärke wieder ein schwarzer Beschlag und zwar 1,4 g. Auf dem Platinblech haftete er so fest, daß es durch mechanische Mittel kaum gelang, so viel von dem Beschlag abzulösen, daß damit einige Untersuchungen gemacht werden konnten. Während der Elektrolyse war die Lösung kurze Zeit alkalisch geworden, das Festhaften des Beschlages könnte daher vielleicht auf diesen Umstand zurückgeführt werden. Doch konnte dies weder bei schon vorhergegangenen Fällungen auf Platin, bei denen das Bad kurze oder längere Zeit alkalisch gelassen wurde, beobachtet werden, noch bei der folgenden IV. Fällung, bei der auch wieder die Lösung einige Zeit auf alkalischer Reaktion gelassen wurde und bei der der Niederschlag wieder sehr schlecht haftete. Seine Untersuchung ergab einen ziemlich großen Schwefelgehalt, der Metallgehalt unterschied sich nicht viel von dem des vorigen Beschlags. Die Werte sind folgende:

Schwefelbestimmung:

0,1506 g Subst. ergaben 0,0986 g $BaSO_4$ entspr. 8,99% S

Metallbestimmung:

0,2328 g Subst. ergaben 7,9 ccm H entspr. 8,73%

(8,73% berechnet auf Nickel, 9,72% dagegen berechnet auf Zink).

Da die Schwefel- und Metallbestimmungen in den folgenden Beschlägen Resultate lieferten, die unter sich ziemlich übereinstimmen, wurde vorerst von weiteren Nickel- und Zinkbestimmungen Abstand genommen, da sich schon aus diesen Werten

und den in der VI. Fällung erhaltenen Zahlen für Nickel und Zink ein Bild über die Art der Fällungen gewinnen läßt.

IV. Fällung.

Wie bei den vorhergehenden wurde auch bei dieser Fällung ein schwarzer Beschlag erhalten, im Gegensatz zu den Fällungen mit der Nickelanode, bei der der IV. Beschlag schon grau war. Die Gasentwicklung war während des Stromdurchgangs mäßig, die Stromstärke betrug 0,45 Amp., der erhaltene Beschlag wog 1,4 g und ließ sich leicht von seiner Unterlage ablösen. Seine Untersuchung ergab folgende Werte:

Schwefelbestimmung:

0,4218 g Subst. ergaben 0,2706 g $BaSO_4$ entspr. 8,81 % S

Metallbestimmung:

0,2032 g Subst. ergaben 8 ccm H entspr. 8,80 %
(8,80 % freies Metall berechnet auf Nickel, 9,80 % berechnet auf Zink).

Beide Werte stimmen also nahezu mit denen des vorigen Beschlags überein und trotzdem haftet dieser Beschlag schlecht, der vorige dagegen sehr gut.

V. Fällung.

Bei dieser Fällung entstanden bei 0,23 Amp. Stromstärke und schwacher Gasung 1,2 g schwarzer Beschlag, der leicht vom Platinblech ablösbar war. Doch war er nicht mehr glatt wie die vorigen Beschläge, sondern zeigte an den Rändern des Platinblechs schwarze, körnig kristallinische Auswüchse. Seine Untersuchung ergab einen etwas geringeren Betrag an Schwefel wie der vorhergehende Beschlag, der Gehalt an freiem Metall blieb sich nahezu gleich. Die Werte sind folgende:

Schwefelbestimmung:

0,4266 g Subst. ergaben 0,2644 g $BaSO_4$ entspr. 8,51 % S

Metallbestimmung:

0,1850 g Subst. ergaben 6,3 ccm H entspr. 8,89 %
(8,89 % freies Metall als Nickel, 9,91 % als Zink).

VI. Fällung.

Auch bei der VI. Fällung wurden mit 0,23 Amp. Stromstärke 1,2 g schwarzer Beschlag erhalten. Die Gasentwicklung war während des Stromdurchgangs gering. Der Beschlag ist leicht von seiner Unterlage ablösbar und nicht mehr glatt sondern fast vollständig, besonders aber an den Rändern der Kathode, mit körnigen, kristallinischen Auswüchsen überzogen. Seine Untersuchung ergab einen geringeren Schwefelgehalt als andere Beschläge, ohne daß sich der Gehalt an freiem Metall wesentlich geändert hätte. Es wurden erhalten bei der

Schwefelbestimmung:

0,4760 g Subst. ergaben 0,2694 g $BaSO_4$ entspr. 7,77 % S

Nickelbestimmung:

0,2654 g Subst. ergaben 0,0420 g Ni entspr. 15,82 % Ni

Zinkbestimmung:

0,1264 g Subst. ergaben 0,0878 g ZnS entspr. 46,61 % Zn

Metallbestimmung:

0,1996 g Subst. ergaben 7,4 ccm H entspr. 8,46 %

(8,46 % freies Metall bezogen auf Nickel oder 9,44 % auf Zink).

Eine Zusammenfassung der Resultate der letzten Reihe ergibt folgendes:

Vor allem fällt äußerlich schon auf, daß alle Beschläge gleich schwarz sind, daß die Beschläge zwar teilweise leicht ablösbar sind, aber nicht von selbst absprangen und daß die gegen Schluß der Elektrolyse erhaltenen körnige Kristallauswüchse zeigen. Der Gehalt an Schwefel ist nicht sehr wechselnd, die höchste Differenz mit 1,2 % ist zwischen dem III. und VI. Beschlag. Eine Regelmäßigkeit in der Abnahme läßt sich eigentlich nicht feststellen. Nahezu gleich bleibt sich auch der Gehalt an freiem Metall in den Beschlägen, in allen Fällen ist er gering. Ebenso sind die Schwankungen an Metallgehalt nicht bedeutend, das Nickel fällt von 19,23 % auf 15,82 %, das Zink steigt trotz der angewandten Zinkanode nur von 42,59 % auf 46,62 %. Es müßte demnach wohl erst alles Nickel aus der Lösung entfernt sein, ehe das Zink sich in großen Massen niederschlüge. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die erzielten Resultate.

Übersicht über die mit einer Zinkanode erzielten Schwarzbadbeschläge.

Beschlag	Stromstärke in Amp.	Menge in g	Farbe	Haltbarkeit	% Ni	% Zn	% S	Summe d. anorg. Bestandteile	% freies Metall als Ni	% freies Metall als Zn
I	0,9	2,4	schwarz	gut	19,23	42,59	8,04	69,86	11,15	12,42
II	0,9	2,2	„	sehr gut	17,09	44,93	8,12	70,14	8,64	9,63
III	0,45	1,4	„	sehr gut	—	—	8,99	—	8,73	9,72
IV	0,45	1,4	„	gering	—	—	8,81	—	8,80	9,80
V	0,23	1,2	„	gering	—	—	8,51	—	8,89	9,91
VI	0,23	1,2	„	gering	15,82	46,61	7,77	70,20	8,46	9,44

Von großem Interesse ist ein Vergleich zwischen den mit Nickel- und den mit Zinkanoden erhaltenen Beschlägen. Vor allem zeigt sich, daß zur Erzeugung der schwarzen Farbe der Beschläge die Gegenwart einer bestimmten Menge Zink in der Lösung nötig ist, da sonst zuviel Nickel als solches ausgeschieden wird und die Farbe dadurch mehr in Grau übergeht. Andererseits bedingt die Zunahme des Nickels im Beschlag eine solche Zunahme des Gehalts an freiem Metall, daß man annehmen kann, daß das meiste, wenn nicht sogar alles gefundene freie Metall aus Nickel besteht. Das übrige Nickel ist als Sulfid vorhanden.

Mit der Abnahme des Zinks gehen auch die Werte für die organische Substanz zurück, die Summe der anorganischen Bestandteile der Beschläge steigt ganz bedeutend. Bleibt dagegen, wie es bei der zweiten Versuchsreihe der Fall ist, der Zinkgehalt des Beschlages ziemlich gleich, oder steigt er sogar etwas an, so nehmen auch die organischen Bestandteile einen wesentlichen Prozentsatz ein. Es muß also zwischen dem Zink und dem gefundenen organischen Rest ein Zusammenhang bestehen. Es wird vor allem das Zink weniger als Metall, sondern vielmehr gebunden in dem Beschlag vorliegen und zwar, den verschiedenen Resultaten nach zu schließen, vielfach als Hydroxyd. Sind doch auch die zu hohen Resultate bei der elektrolytischen Fällung des Zinks neuerdings durch die Bildung von Zinkoxyd oder -hydroxyd erklärt worden [1]). Auch mit der organischen Substanz, die beim Behandeln der Beschläge mit Salzsäure frei wird, dürfte das Zink gebunden sein.

Aus einem Vergleich der beiden Tabellen ergibt sich auch, daß zu einem guthaftenden, tiefschwarzen Beschlag außer etwa 16—23% Nickel und 36—45% Zink auch ein möglichst hoher Schwefelgehalt erwünscht ist, da das beste Anhaften bei 8,99% bezw. 8,94% Schwefel erreicht wurde, ferner ein Gehalt an Hydroxyd und organischer Substanz von etwa 30%. Sind aber die Metalle nicht in dem richtigen Verhältnis vorhanden, so wird trotz eines verhältnismäßig hohen Gehalts an Schwefel, wie 8,81% und 8,53% nur eine schlechte Haltbarkeit erzielt.

---

[1]) Chem.-Techn. Repertorium d. Chem. Zeit. 1910, Nr. 74.

III. Elektrolyse von Zinkrhodanid und Nickelrhodanid.

Die vorhergehenden Versuche haben uns über die Zusammensetzung der Schwarzbadbeschläge Aufklärung gebracht, sie zeigten uns vor allem, daß der Niederschlag Schwefel in größerer Menge enthält, welcher selbstverständlich nur aus dem Rhodanammonium stammen kann. Man kann annehmen, daß dieses an der Kathode unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt wird und dieser sich mit den sich niederschlagenden Metallen verbindet und zwar so vollständig, daß ein Geruch nach Schwefelwasserstoff bei der Elektrolyse nicht beobachtet werden kann. Andererseits werden aber auch die Metalle aus ihren Lösungen als solche niedergeschlagen, sodaß der Gehalt an Metall viel höher ist, als aus dem Sulfidgehalt zu schließen wäre. Das Schwarzbad wird bekanntlich aus den Sulfaten der Metalle Zink und Nickel unter Zusatz von Rhodanammonium hergestellt, weshalb durch Umsetzung auch die Bildung von Zink- und Nickelrhodanid stattfinden kann, die dann der Elektrolyse unterliegen. Merkwürdig ist nun an den einzelnen Beschlägen, daß der Schwefelgehalt im Gegensatz zum Metallgehalt sich so wenig ändert, eine Zunahme des Nickels von 23 % auf 76 % und die gleichzeitige Abnahme des Zinks von 40 % auf 6,5 % bedingen kaum eine Verringerung des Schwefels um 2 %. Da ergibt sich nun die Frage, an welches Metall und in welchem Maße ist der Schwefel an Zink oder Nickel gebunden?

Zum Teil geben die beobachteten Erscheinungen selbst darüber Aufschluß. So bedingt die schwarze Farbe des Beschlags, daß schwarzes Nickelsulfid und nicht weißes Zinksulfid in größerer Menge vorhanden sein muß. Auch könnte der Schwefel nur zum geringen Teil an Zink gebunden sein, da in den Fällen, wo der Zinkgehalt sehr gering ist, die Zinkmenge gar nicht genügen würde, allen Schwefel zu binden. So könnte bei einem der Beschläge mit 6,5 % Zink von den 7 % Schwefel, die vorhanden waren, nur 2,1 % desselben als Zinksulfid gebunden sein. Es ist nun die Frage zu entscheiden, wie der Schwefel gebunden ist,

und deshalb wurden Elektrolysen mit den reinen Rhodaniden des Zinks und Nickels ausgeführt und die erhaltenen Produkte untersucht.

Die zu den Versuchen nötigen Lösungen von Zink- und Nickelrhodanid stellte ich mir durch Umsetzen der Sulfate dieser Metalle mit käuflichem Bariumrhodanid her. Zur Darstellung von Zinkrhodanid wurden 100 g Bariumrhodanid in Wasser gelöst und mit der stöchiometrisch berechneten Menge von kristallisiertem Zinksulfat (99,3 g) versetzt. Um sicher alles Barium zu eliminieren, wurde ein kleiner Überschuß von Zinksulfat verwendet. Die Fällung geschah in der Wärme, damit sich der Niederschlag von Bariumsulfat besser absetzt. Die abfiltrierte Lösung von Zinkrhodanid wurde, um eine 10%ige Lösung dieses Salzes zu erhalten, auf 715 ccm verdünnt, da sie nach der Berechnung 71,5 g Zinkrhodanid enthält. Auch war sie durch etwas Eisen, das in den verwendeten Materialien enthalten war, rötlich gefärbt.

Bei einem kleinen Vorversuch, zu dem ein Teil der Lösung in einem Becherglas bei gewöhnlicher Temperatur unter Anwendung von Platinelektroden elektrolysiert wurde, ergab sich folgendes: Bei einer Stromdichte von 1 Amp. trat die Zinkabscheidung sofort ein, ohne daß Gasentwicklung stattfand. Nach einiger Zeit jedoch traten an der Kathode feine Gasbläschen auf, die nur von Wasserstoff herrühren, da Schwefelwasserstoffgeruch nicht konstatiert werden konnte. Der Überzug auf der Kathode war von grauer Farbe. In Salzsäure war er leicht löslich unter Entwicklung von Wasserstoff und schwachem Geruch nach Schwefelwasserstoff.

Aus der elektrolysierten Lösung schied sich nach einigem Stehen ein gelber Körper aus, der aber durch anodische Einwirkung sich bildete. Um diese zu vermeiden, wurde beim zweiten Versuch die Anode in eine mit 10%iger Ammoniumsulfatlösung gefüllte Tonzelle gebracht. Um die Stromdichte etwas näher den Verhältnissen bei der Gewinnung der Schwarzbadbeschläge anzupassen, wurde dieselbe auf $^1/_2$ Amp. beschränkt. Dabei entstand ein lockerer, grauer, fast schwammiger Niederschlag auf der Kathode. Bei Fortsetzung des Versuches schieden sich auch baumartige und nadelförmige, feine, glitzernde Kristalle

ab, besonders an den Ecken und Kanten des Platinblechs, wurden aber im weiteren Verlauf wieder von schwammigen Abscheidungen überwuchert. In der Zinkrhodanidlösung zeigte sich also die bekannte Neigung des Zinks, sich schwammig niederzuschlagen. Das rührte allein wohl davon her, daß die Lösung neutral war, unter welchen Bedingungen auch andere Zinksalze schwammige Niederschläge liefern. Es hatte diese Abscheidungsform auch die Folge, daß sich gleichzeitig Wasserstoff in größerer Menge bildete.

Es wurde nun eine Untersuchung des Beschlags auf Schwefel vorgenommen, da er, wie erwähnt, beim Auflösen in Salzsäure außer Wasserstoff auch Schwefelwasserstoff entwickelte, der sich durch den Geruch und der Reaktion mit Bleipapier nachweisen ließ. Außerdem zeigte das Gas in geringem Maße den Geruch, wie er sich beim Auflösen von Zink in Säuren immer bemerkbar macht, sodaß geringe Mengen von Kohlenstoff mit niedergeschlagen sein mußten.

Sowohl der zuerst erhaltene dichte Beschlag, als auch der spätere schwammige Beschlag enthielten nur geringe Mengen Schwefel. Bei einer Bestimmung desselben in dem bei getrennten Anodenraum erhaltenen Beschlag wurden folgende Zahlen erhalten: 0,4104 g Substanz ergaben 0,0164 g $BaSO_4$ entspr. 0,55% S. — Dem gegenüber ergab der schwammige Beschlag eine kleine Mehrung des Schwefelgehaltes, 0,4274 g Substanz ergaben 0,0244 g $BaSO_4$ entspr. 0,78% Schwefel. Diese Zunahme kann dadurch verursacht sein, daß in der schwammigen Masse etwas Rhodanid eingeschlossen war.

Eine weitere Elektrolyse mit Zinkrhodanid wurde so ausgeführt, daß statt der Platinanode eine solche aus Zink Anwendung fand. Anode und Kathode waren in diesem Fall ohne Diaphragma untergebracht. Bei einer Stromdichte von 0,3 Amp. entstand ein grauer Beschlag mit reichlicher Ausscheidung von Kristallen an den Rändern der Platinkathode, dabei fand an ihr schwache Gasentwicklung statt. Die Untersuchung des Beschlags auf Schwefel ergab nahezu das gleiche Resultat wie der vorige Beschlag: 0,4283 g Substanz ergaben 0,0266 g $BaSO_4$ entspr. 0,85% S.

Anschließend an die Zersetzung von Zinkrhodanid wurde auch eine solche von Nickelrhodanid ausgeführt. Eine 10%ige Lösung desselben wurde wie bei Zinkrhodanid hergestellt aus 100 g Bariumrhodanid und 97 g kristallisiertem Nickelsulfat und Verdünnen der, nach dem Fällen, Absitzenlassen und Filtrieren, erhaltenen Flüssigkeit auf 689 ccm.

Diese Lösung wurde unter Anwendung von Platinelektroden elektrolysiert, wobei die Anode sich in einer mit 10%iger Ammoniumsulfatlösung gefüllten Tonzelle befand. Die Stromstärke wurde so gewählt, daß etwa die gleiche Stromdichte wie beim Zinkversuch herrschte, wobei die Gasentwicklung an der Kathode nur gering war. Es bildete sich dabei ein schwarzgrauer, metallisch aussehender Beschlag, ähnlich dem aus einer stark ausgenützten Schwarzbadlösung erhaltenen. In dünner Schicht ließ er sich von der Unterlage fast nicht entfernen. Beim Behandeln mit Salpetersäure hinterblieben flockige Rückstände, die beim Verbrennen auf einem Platinspatel Schwefeldioxyd entwickelten. Der Beschlag muß also ziemliche Mengen Schwefel enthalten.

Setzte man die Elektrolyse längere Zeit fort, so sprang der stärkere Beschlag schon beim Trocknen im Trockenschrank teilweise vom Platin ab, sodaß auf diese Weise das für die Schwefelbestimmung nötige Material in größerer Menge gewonnen werden konnte. Bei der Untersuchung lieferten 0,6116 g Substanz 0,2844 g $BaSO_4$, entspr. 6,4% S, eine Kontrollbestimmung mit 0,5037 g Substanz ergab 0,2282 g $BaSO_4$ entspr. 6,2% S, im Mittel also 6,3% Schwefel.

Nun wurde eine Elektrolyse ausgeführt mit einer Nickelanode und einer Platinkathode in gemeinschaftlicher Lösung. Die Stromstärke betrug nur 0,1 Amp., aber trotzdem fand schwache Gasentwicklung an der Kathode statt. Nach dreistündigem Stromdurchgang hatte sich ein Beschlag abgeschieden, der teilweise, besonders der zuerst entstandene Teil, schwarzgrau war wie der vorige, über und neben dem sich aber noch ein grüner Niederschlag gebildet hatte, anscheinend ein basisches Nickelsalz. Auf der Rückseite des Platinblechs, die also der Anode nicht zugekehrt war, hatte der Beschlag das gleiche metallisch grauschwarze Aussehen wie der bei getrenntem Anodenraum erhaltene. Mehrere Wiederholungen ergaben dasselbe Resultat.

Eine Schwefelbestimmung dieses ungleichmäßigen Beschlages lieferte für 0,3104 g Substanz 0,1530 g $BaSO_4$, entsprechend 6,77 % Schwefel, also noch etwas mehr als die vorigen Nickelbeschläge. Während der Elektrolyse war die Reaktion der Lösung gleichmäßig schwach basisch geblieben.

Auch bei der Elektrolyse mit zwei Platinelektroden in gemeinschaftlicher Lösung entstanden die grünen Ausscheidungen auf der, der Anode zugekehrten Seite der Kathode, während die Rückseite wieder einen metallisch schwarzgrauen Überzug zeigte. Eine Vergrößerung der Stromstärke auf 0,4 Amp. (I_D — 0,1 Amp.) beeinflußte die Abscheidung nicht. Bei diesen Elektrolysen in gemeinschaftlicher Lösung trat auch eine Trübung ein und es schied sich nach und nach eine ziemliche Menge einer gelblich weißen Substanz ab, die aber durch anodische Prozesse entstanden sein mußte.

Die bei Anwendung einer Nickelanode erhaltenen grünen Ausscheidungen gleichen vollkommen dem Nickelhydroxyd. Dieses entsteht stets bei der Elektrolyse von neutralen Nickellösungen an der Kathode, wenn Wasserstoffentwicklung eintritt, da die nach der Abscheidung von Wasserstoff in der Lösung bleibenden Hydroxylionen sich mit den von der Anode kommenden Nickelionen zu Nickelhydroxyd vereinigen.

IV. Elektrolytische Reduktion von Rhodanammonium an verschiedenen Metallelektroden.

Wie die Untersuchung der Schwarzbadbeschläge ergab, enthalten dieselben beträchtliche Mengen Schwefel, der als Sulfid oder teilweise auch organisch gebunden, gleichzeitig mit den Metallen Nickel und Zink niedergeschlagen wurde. Dieser Schwefel kann nur von dem im Schwarzbad befindlichen Rhodanammonium herrühren, das also durch die Elektrolyse zersetzt bezw. reduziert werden muß.

Eine Angabe über die elektrolytische Reduktion des Rhodanammoniums findet sich nicht in der Literatur. Nur die ano-

disch gebildeten Produkte sind von Lidow erwähnt. Er erhielt nämlich bei der Elektrolyse einer gesättigten Rhodanammoniumlösung unter Anwendung von Platinelektroden an der positiven Elektrode Pseudoschwefelcyan [1]) in gelben Flecken, außerdem bilde sich wahrscheinlich Perthiocyansäure.

Es war nun wichtig, auch die an der Kathode vor sich gehenden Prozesse kennen zu lernen. Zuerst wurde mit einer 10 %igen Lösung von Rhodanammonium folgender Vorversuch ausgeführt:

In ein als Elektrolysiergefäß dienendes Becherglas wurde als Kathode ein Platinblech 6,8 × 6 eingesetzt, während als Anode ein kleineres Platinblech verwendet wurde, das sich in einer mit 10 %iger Ammoniumsulfatlösung gefüllten Pukall'schen Tonzelle befand. Die Elektrolyse wurde mit einer Stromdichte von 1 Amp. durchgeführt. Gleich nach dem Einschalten des Stromes fand an der Kathode eine nur schwache Gasentwicklung statt, während an der Anode eine der Stromstärke entsprechende Sauerstoffentwicklung auftrat. Mit fortschreitender Elektrolyse sank die Stromstärke langsam, trotzdem die Temperatur des Elektrolyten sich durch die Stromwärme erhöhte. Nach und nach wurde die Gasentwicklung an der Kathode stärker, während sie an der Anode abnahm, infolge der Zersetzung des in die Tonzelle eindiffundierten Rhodanammoniums, unter Bildung von gelbem Pseudoschwefelcyan, das sich an dem Platinblech und auch an der Innenwand der Tonzelle niederschlug.

Nach der Elektrolyse roch die Kathodenflüssigkeit, welche natürlich alkalische Reaktion angenommen hatte, stark nach Ammoniak und außerdem war der Geruch nach Schwefelwasserstoff zu bemerken. Es trat also in der Tat eine kathodische Reduktion des Rhodanammoniums ein, weshalb eine Reihe von Versuchen ausgeführt wurde, um die Stromausbeute bei diesem Reduktionsprozeß unter verschiedenen Bedingungen, wie Temperatur, Konzentration, Stromdichte und wechselndem Kathodenmaterial festzustellen.

Der Apparat, welcher bei diesen Versuchen Anwendung fand, war ein zylindrisches Glasgefäß, das mit einem doppelt-

[1]) Beilstein, Handb. d. org. Chem. I, 1272.

durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung führte eine T-Röhre, welche die kathodisch entwickelten Gase ableitete und den Zuleitungsdraht für die Kathode enthielt. Dieser Draht war durch einen durchbohrten Gummistöpsel luftdicht in das eine Ende der T-Röhre eingeführt. Durch die zweite Bohrung des Gummistopfens führte eine Glasröhre, die auch noch durch den, die Pukall'sche Tonzelle verschließenden Gummistopfen ging. Eine solche war nämlich als Anodenraum in den Glaszylinder eingesetzt. Durch die Glasröhre führte der Zuleitungsdraht der Anode, gleichzeitig konnten in ihr die anodisch entwickelten Gase entweichen.

Das kathodisch entwickelte Gas wurde zunächst durch zwei Waschflaschen geleitet, von denen die eine verdünnte Schwefelsäure zur Absorption des gebildeten Ammoniaks enthielt, während sich in der anderen etwas alkalische Bleilösung befand, zur Bindung des Schwefelwasserstoffs. Dann gelangte das Gas in eine Eudiometerröhre, die Vergleichsröhre zur Aufnahme des Knallgases war an ein Nickelvoltameter angeschlossen. Das Elektrolysiergefäß wurde immer möglichst weit mit Flüssigkeit gefüllt, um bei etwaigen, durch Temperaturschwankungen bedingten Volumveränderungen des überstehenden Gases sich ergebende Fehler möglichst zu vermeiden.

Reduktion von neutralem Rhodanammonium.

Zuerst wurden Versuche mit einer Platinelektrode bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Als Kathodenflüssigkeit wurde eine 10%ige Rhodanammoniumlösung verwendet, als Anodenflüssigkeit eine 10%ige Ammonsulfatlösung. Es ergaben sich folgende Resultate:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	60	0
	90	60	0
	90	60	0
0,8 Amp.	90	58	3,3
	90	56	6,6

Diese Resultate sind aber unbrauchbar, da sich nach Unterbrechung des Versuches ergab, daß die ganze Lösung aus der

Tonzelle in den Kathodenraum diffundiert war. Diese Diffusion fand auch noch bei den nächstfolgenden Versuchen statt, bis die Tonzelle durch den an ihr gebildeten gelbroten Körper so verstopft war, daß schließlich eine Volumänderung durch Diffusion nicht mehr stattfinden konnte. Es gelang zwar bei den folgenden Versuchen, die in der Anodenzelle eingetretene Volumverminderung zu bestimmen, doch gelang es nicht genau genug, sodaß auch die bei den nächsten Versuchen erhaltenen Zahlen noch mit einiger Unsicherheit behaftet sind. Später vorgenommene Kontrollversuche ergaben einige unwesentliche Änderungen.

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	58	3,3
	90	57	5
	90	57	5
	90	57	5
0,5 Amp.	90	57	5
	90	57	5
3 Amp.	90	58	3,3
	90	58	3,3
	90	58	3,3

Auch Versuche mit 50%iger Rhodanammoniumlösung und konzentrierter Ammonsulfatlösung in der Anodenzelle ergaben kein wesentlich besseres Resultat.

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	57	5
	90	57	5
0,5 Amp.	90	55	8,3
	90	57	5
3 Amp.	90	58	3,3
	90	57	5
	90	57	5

Die aufeinander folgenden Versuche mit wechselnder Stromstärke wurden ohne Erneuerung des Elektrolyten vorgenommen. Es ergab sich aber auch kein Unterschied, wenn man die frische Lösung sofort mit 3 Amp. Stromdichte elektrolysierte und dann die Stromstärke erniedrigte.

Es zeigte sich also bei den Platinkathoden eine sehr geringe Stromausbeute, die Reduktion von Rhodanammonium zu Schwefel-

wasserstoff erfolgte also nur in sehr geringen Beträgen, doch ließ sich die Bildung desselben leicht durch den Geruch feststellen. Bei der 10%igen Lösung war er nur schwach, bei der 50%igen aber schon deutlicher bemerkbar.

Ein weiterer Versuch wurde mit einer Nickeldrahtnetzkathode 7,6×7,9 ausgeführt, doch waren die Stromausbeuten nicht wesentlich verschieden von den mit Platin erhaltenen. Die Elektrolyse wurde wieder bei gewöhnlicher Temperatur zuerst mit einer 10%igen Lösung ausgeführt:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	96	62	5
	90	58,5	4,5
	90	58,2	5
1 Amp.	90	57	6
	91	57	6
	90	56	7,5
3 Amp.	91	57	6,5
	92	57	6,5
	92	57	6,5

In 50%iger Lösung ergaben sich folgende Werte (mit Addition der durch die Volumänderung gebildeten Verluste):

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	90	57	5
	93,5	58,5	6,4
	93	58	6,6
1 Amp.	91	57	6,6
	90	56	6,6
3 Amp.	99	61	7,6
	87,5	54	7,5

Das Nickeldrahtnetz war schon nach kurzer Elektrolyse schwarz geworden infolge Bildung von Nickelsulfid. Die elektrolysierte Lösung roch stark nach Ammoniak und Schwefelammonium.

Es ließ sich also auch mit Nickel nur eine geringe Mehrung der Ausbeute wahrnehmen, trotzdem an diesem Metall eine höhere Überspannung besteht als am Platin. Die Werte wurden in der konzentrierten Lösung und auffallenderweise bei der

größeren Stromstärke besser, im letzteren Falle dürfte die geringe Erwärmung der Lösung infolge des Stromdurchganges schuld sein.

Wurde an Stelle der Drahtnetzelektrode eine Kathode aus Nickelblech verwendet, so trat in der 10%igen Lösung merkwürdigerweise eine geringe Besserung gegenüber der Netzelektrode ein.

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	95,5	60	6,2
	90	57,5	4,2
	90	57	5
2 Amp.	90	56	6,6
	90	57	5
	90,5	56,5	6
3 Amp.	90	56,5	6
	90	56,5	6
0,5 Amp.	90	56	6,6
	93	57,5	7,2

Noch besser wurde die Stromausbeute bei einer 50%igen Rhodanammoniumlösung.

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	90	49	18
	90	51	15
1 Amp.	90	54,5	9
3 Amp.	90	56	6,6
0,3 Amp.	61	33,4	18
	81	48,5	12

Eine Bleikathode lieferte in 10%iger Rhodanammoniumlösung folgende Ausbeuten:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	90	56	6,6
	90	56	6,6
1 Amp.	90	57	5
	90	57,5	4,2
3 Amp.	99	61,5	6,8
	98	61	6,2

In 50%iger Lösung ergab sich eine merkliche Besserung

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
3 Amp.	90	55	8,3
	95,5	56,5	11,7
1 Amp.	90	54,5	9,2
	90	54,5	9,2
0,5 Amp.	48	29	9,4
	90	55	8,3
0,3 Amp.	85,5	53,5	6,1

Die Bleielektrode war bei diesen Versuchen eine mit Schmirgelpapier blank geriebene und abgewaschene Bleiplatte, war also nur mechanisch gereinigt. Bei einem zweiten Versuch wurde dagegen eine mit Bleischwamm überzogene Bleiplatte verwendet, wodurch jedoch eine wesentliche Änderung der Ausbeuten nicht erfolgte. Eine 10%ige Lösung ergab

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	53	11,6
0,5 Amp.	90	55	8,3
	93	56	9,7
3 Amp.	98	58	11
	90	54	10

In der 50%igen Lösung wurden erhalten:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	54	10
0,5 Amp.	90	55,2	8
3 Amp.	91,5	57	6,6

Ähnlich den bei der präparierten Bleiplatte erhaltenen Resultaten waren die sich mit einer Zinkblechkathode ergebenden Ausbeuten in 10%iger Lösung:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	93	56	9,7
Amp.	90	54	10
3 Amp.	90	55	8,3
	90	55	8,3

In 50%iger Lösung:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
3 Amp.	93,5	57	8,5
1 Amp.	90	56	6,6
	90	56	6,6
0,5 Amp.	90	54	10

Ebenso wie bei Blei und Zink waren auch die Ausbeuten bei Kupfer und Eisen höher als bei Platin, erreichten aber auch hier höchstens 10%. So wurden mit Kupfer in 10%iger Lösung folgende Resultate erzielt:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	90	55	8,3
	92	56	8,8
1 Amp.	92	55,5	9,7
3 Amp.	90	56	6,6
	92	57	7

In 50%iger Lösung ergab sich keine wesentliche Verschiedenheit, es wurde deshalb bei den folgenden Metallen die Bestimmung in konzentrierter Lösung weggelassen. Kupfer in 50%iger Lösung ergab:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
3 Amp.	90	55	8,3
	90	55	8,3
1 Amp.	90	56	6,6
	90	57	5
0,5 Amp.	90	55	8,3

Eisenblech zeigte in 10%iger Lösung folgende Ergebnisse:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	90	54	10
	90	54	10
1 Amp.	90	54,5	9
3 Amp.	90	55,5	7,5
	96	59	7,5

Es wurde nun noch ein Versuch mit verzinktem Kupferblech in 10%iger Rhodanammoniumlösung ausgeführt, da sich

dieses im Schwarzbad besonders gut zur Erzielung schöner Beschläge eignete. Doch waren die Ausbeuten nicht wesentlich verschieden von den bei den anderen Metallen erzielten, ja sogar noch etwas geringer als bei Zink und Kupfer für sich:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	56	6,6
	90	55,2	8
0,5 Amp.	90	56,2	6,3
3 Amp.	103	64	6,7
	90	56	6,6

Mit einer Quecksilberelektrode ließ sich die Stromausbeute nicht messen, da durch das gebildete Ammoniak Ammoniumamalgam entstand.

Reduktion von zitronensaurer Rhodanammoniumlösung.

Die vorhergegangenen Elektrolysen wurden alle mit neutraler Rhodanammoniumlösung ausgeführt, die natürlich durch die Elektrolyse bald ammoniakalisch wurde. Für die, bei der Schwarzbadelektrolyse auftretende Zersetzung des Rhodanammoniums ist jedoch schwachsaure Reaktion vorgeschrieben, die ursprünglich durch Zugabe von etwas Zitronensäure erreicht wurde. Es ist deshalb von Interesse, den Einfluß der Zitronensäure auf die Zersetzung des Rhodanammoniums kennen zu lernen. Zu diesem Zweck wurden auch wieder Stromausbeutemessungen gemacht mit Rhodanammoniumlösungen, denen verschiedene Mengen Zitronensäure zugesetzt waren. Im allgemeinen zeigte sich dabei kein besonders beachtenswerter Unterschied in der Ausbeute, wenn die Lösung stärker oder schwächer sauer war. Es wurden deshalb in der Regel auf 75 ccm Lösung, die das Gefäß enthielt, 1 g fester Zitronensäure zugesetzt, also eine etwa 1%ig-zitronensaure Lösung verwendet. Bei diesem Säuregehalt waren die Stromausbeuten am besten, mehr Säure beeinflußte unbeträchtlich, zu wenig dagegen machte sich deutlich bemerkbar.

Platinelektrode in 10%iger Lösung:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	58	3,3
	90	57,2	4,7
0,5 Amp.	90	57	5
	90	57	5

Da sich ein Unterschied gegen die neutrale bezw. ammoniakalische Lösung nicht bemerkbar machte, wurde von weiteren Versuchen mit Platin abgesehen.

Eine wesentliche Besserung der Ausbeute brachte die Zitronensäure dagegen bei Anwendung einer Nickeldrahtnetzelektrode in 10%iger Lösung:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	91	48	21
1 Amp.	90	54	10
	90	53,3	11
3 Amp.	90	56	6,6
	90	56	6,6

In 50%iger Lösung:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	47	21,8
0,5 Amp.	90	50,5	15,8
	90	50	16,6
3 Amp.	90	54	10
	91	54,5	10

Auch bei der Nickelblechkathode wurden ähnlich gute Ausbeuten erreicht, so in 10%iger Lösung:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	45,5	24
	90	52	13,3

Da die Lösung im Laufe des Versuches ammoniakalisch geworden war, wurde sie wieder mit 1 g Zitronensäure versetzt und von neuem elektrolysiert.

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	49	18,3
0,5 Amp.	90	47,5	21
3 Amp.	90	55	8,3

Auch die 50 % ige Lösung ergab teilweise hohe Ausbeuten:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	100,5	53,5	20,2
	90	52,2	13

Wurde die Lösung wieder frisch angesäuert, so stieg auch gleich die Ausbeute:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	90	43	28,3
3 Amp.	100	60	11
	90	55	8,3

Nach diesen Versuchen war die Lösung schon wieder nur noch sehr schwach sauer, es fand also ein sehr rascher Verbrauch der Zitronensäure statt, wodurch sich die großen Schwankungen in den Resultaten erklären. Doch zeigte sich sehr deutlich, daß das Nickel die Ausbeuten günstig beeinflußt.

Sehr gering ist der Einfluß der Zitronensäure bei einer Bleikathode, als welche eine mit Bleischwamm überzogene Bleiplatte verwendet wurde. In 10 % iger Lösung wurden folgende Resultate erhalten:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	95	58,5	8
	92,5	56,5	8,4
0,5 Amp.	95	58	8,7
3 Amp.	90	55,5	7,5
	90	55,5	7,5

In 50 % iger Lösung wurden einmal die verschieden starken Ansäuerungen bez. die Reaktion der Lösung möglichst berücksichtigt:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	95	56	10,2
0,5 Amp.	91	52	14,2

Die Lösung reagierte nach diesen beiden Bestimmungen noch sauer und wurde unverändert gelassen:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	54	10

Die Lösung reagierte am Ende der Reaktion alkalisch, weshalb sie mit Zitronensäure neutralisiert und jetzt mit 2 g Zitronensäure versetzt wurde:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	53	11,6
3 Amp.	90	55	8,3

Bei Zusatz von sehr vieler Zitronensäure ergab sich ein noch geringerer Wert:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
3 Amp.	90	55,3	7,8

Merkwürdigerweise wurde bei einer Zinkkathode in 10%iger Lösung eine sehr schlechte Ausbeute erhalten, es konnte aber leicht konstatiert werden, daß dies davon herrührte, daß das Zink sich im sauren Elektrolyten etwas löste und dadurch Wasserstoff lieferte, wodurch die Stromausbeute verschlechtert werden mußte.

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
3 Amp.	90	57	5
	90	56	6,6

Statt einer Verbesserung trat fast eine Verschlechterung der Resultate durch Zugabe von Zitronensäure zur 10%igen Rhodanammoniumlösung ein, bei Anwendung einer Kupferkathode.

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	90	56	6,6
1 Amp.	90	56	6,6
3 Amp.	90	56	6,6

In 50%iger Lösung stimmten die Ausbeuten mit den in neutraler Lösung erhaltenen fast vollkommen überein, wie aus den folgenden Werten ersichtlich ist:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	90	55	8,3
1 Amp.	90	55,5	7,5
3 Amp.	90	55,2	8
	90	55	8,3

Bei Verwendung einer Eisenkathode trat anfangs eine ziemlich starke Rotfärbung der 10%igen Lösung auf, verschwand aber nach kurzer Elektrolyse.

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	91	53	12,5
	90	54	10

Erneuter Zusatz von 1 g Zitronensäure ergab keine Änderung:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	90	54	10
3 Amp.	101	62	8

Verzinktes Kupferblech als Kathode gab wieder eine schlechte Ausbeute, bedingt durch den Angriff der Säure auf den Zinküberzug und die dadurch entstehende Wasserstoffentwicklung.

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	57	5
	90	57	5

Trotz der sauren Reaktion der Lösung trat bei Anwendung einer Quecksilberkathode wieder Amalgambildung auf, selbst als die Lösung 5%ig zitronensauer war. Als Resultate konnten ermittelt werden:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	55,2	8
3 Amp.	90	56,5	6

also Werte, die nicht weiter beachtenswert sind.

Im allgemeinen zeigte sich bei den Stromausbeutemessungen in zitronensaurer Lösung eine mehr oder weniger große Erhöhung der Ausbeute gegenüber der neutralen bezw. ammoniakalischen Lösung. Auffallend ist sie besonders bei der Nickelkathode, bei der sie in der 50%igen Lösung bis über das Dreifache der vorigen Ausbeute beträgt. Sehr wenig beeinflußt wird sie beim Platin und ebenso auch beim Kupfer, mehr beim Blei und Eisen. Die Messungen für Zink und Quecksilber sind, soweit sie überhaupt festgestellt werden können, ohne Bedeutung.

Da sich in der sauren Lösung kein Ammoniak bilden konnte, roch das entwickelte Gas intensiv nach Schwefelwasserstoff, der sich auch mit den üblichen Reagenzien (Bleipapier) leicht nachweisen ließ. Außerdem bemerkte man noch einen eigenartigen, unangenehmen Geruch, wie er sich schon beim Auflösen der Schwarzbadbeschläge in Säuren zu erkennen gab.

Die Anwesenheit von Säure hat also einen ganz bedeutenden Einfluß auf die Zersetzung des Rhodanammoniums.

Reduktion von schwefelsaurer Rhodanammoniumlösung.

Da bei den Schwarzbadfällungen die sehr rasch durch die Elektrolyse aufgebrauchte Zitronensäure durch Schwefelsäure ersetzt wurde, wurde eine weitere Versuchsreihe mit Rhodanammonium ausgeführt, das mit Schwefelsäure angesäuert war. Soweit nicht anders angegeben, wurden auf 75 ccm Lösung etwa 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure zugegeben.

Platinkathode in 10%iger Lösung:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	90	52,3	13
1 Amp.	90	55	8

Die Lösung wurde stärker mit Schwefelsäure angesäuert, aber es ergab sich keine Änderung:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	55	8

Eine frische Lösung ergab:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	54	10

In 50%iger Lösung blieben die Ausbeuten schlecht:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	90	57	5
1 Amp.	90	57	5
3 Amp.	90	57	5

Es ergaben sich also auch in schwefelsaurer Lösung noch recht geringe Stromausbeuten, wenn auch gegenüber der neutralen und zitronensauren Lösung eine Besserung eingetreten war. Der schon erwähnte unangenehme Geruch, der neben dem Schwefelwasserstoff auftritt, machte sich bei der Elektrolyse in Gas und Lösung in widerlicher Weise bemerkbar, besonders auch bei den folgenden Versuchen mit Nickel, die wieder beträchtliche Steigerungen der Ausbeute brachten. Allerdings waren die Resultate merkwürdigerweise sehr schwankend. So wurden mit einer Nickeldrahtnetzelektrode folgende Ergebnisse gewonnen:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	90	39,5	34
	90	41	31
	90	44,5	26

Die Lösung reagierte zwar noch sauer, doch wurde nochmals 1 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	90	46	23
	90	49	18
	90	49	18

Es trat also merkwürdigerweise ein weiteres Fallen der Stromausbeute ein, auch wurden bei einem zweiten Versuch keine so hohen Werte mehr erhalten:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	47,5	21
	90	50	17
	90	50	17

Die noch saure Lösung wurde dreimal so stark schwefelsauer gemacht und ergab dann ein viel schlechteres Resultat:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	53	11,6

Ebenso gering war die Ausbeute in einer nur ganz schwach schwefelsauren Lösung, die allerdings während der Elektrolyse alkalische Reaktion annahm.

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	52,5	12,5

Eine Nickelblechkathode gab in 10%iger Lösung noch bessere Ausbeuten als ein Nickeldrahtnetz.

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	90	37	38
	90	46	23

Eine frische Lösung ergab:

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	41	32
	90	45	25
	90	47	22

In einer 50%igen Lösung wurde ebenfalls ein verhältnismäßig sehr hohes Resultat erzielt, konnte aber trotz stärkerem Ansäuern der Lösung nicht beibehalten werden.

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	37	38

Nach dem stärkeren Ansäuern

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	45	25

Weit hinter diesen Resultaten zurück blieben wieder die Ausbeuten bei einer Bleikathode. Die Bleiplatte war mit Schmirgelpapier gereinigt.

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	90	52,3	13
	90	55	8

In 50%iger Lösung wurde wieder eine wesentliche Besserung erzielt,

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	43,5	27
	90	48	20
0,5 Amp.	90	47	21
3 Amp.	90	43,5	11

Die noch saure Lösung wurde mit 1 ccm konz. Schwefelsäure versetzt.

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
3 Amp.	90	50,5	16
	90	51	15

Da sich schon bei den vorigen Versuchen eine bemerkenswerte Änderung bei Benützung einer mit Bleischwamm überzogenen Bleiplatte nicht ergab, wurde hier von Versuchen damit Abstand genommen.

Mit einer Zinkplatte konnte eine Messung nicht ausgeführt werden, da an ihr eine starke Wasserstoffentwicklung stattfand. Ebensowenig konnte ein Versuch mit einer verzinkten Kupferplatte gemacht werden.

Während die mit Kupfer sowohl in neutraler als auch in zitronensaurer Lösung erzielten Stromausbeuten sehr gering waren, machte sich in schwefelsaurer Lösung eine größere Steigerung derselben bemerkbar.

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	90	48	20
	90	48,5	19
0,5 Amp.	90	50	16

Trotz Zugabe von 1 ccm konz. Schwefelsäure änderten sich die Resultate nicht mehr.

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
0,5 Amp.	90	50	16
3 Amp.	90	51,5	14
	90	51,5	14

Ebenso wie beim Kupfer trat auch beim Eisen eine merkliche Besserung der Ausbeuten in schwefelsaurer Lösung gegenüber der zitronensauren Lösung ein.

Stromdichte	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
1 Amp.	91	51	16
	93	50	19
0,5 Amp.	62	33	21
	95	51,5	21
3 Amp.	96	57	12
	88	54	8

Die Lösung war zum Schluß der Elektrolyse alkalisch geworden.

Übersicht über die bei gewöhnlicher Temperatur erzielten höchsten Stromausbeuten.

	Neutrale Lösung		Zitronensaure Lösung		Schwefelsaure Lösung	
	10 %ig	50 %ig	10 %ig	50 %ig	10 %ig	50 %ig
Platin	5	8,3	5	—	13	5
Nickelblech . . .	7,5	18	24	28,3	38	38
Nickeldrahtnetz .	7,5	7,6	21	21,8	34	—
Blei	6,8	11,7	—	—	13	27
Blei präp. . . .	11,6	10	8,7	14,2	—	—
Zink	10	10	6,6	—	—	—
Kupfer	9,7	8,3	6,6	8,3	20	16
Verzinkt. Kupfer	8	—	5	—	—	—
Eisen	10	—	12,5	—	21	—
Quecksilber . .	—	—	8	—	—	—

Wie aus vorstehender Zusammenstellung ersichtlich, trat in schwefelsaurer Lösung bei allen Metallen eine wesentliche Besserung der Stromausbeute ein. Auch das Platin und das Kupfer, die beide in neutraler und zitronensaurer Lösung für sich keine Änderung zeigten, gaben in schwefelsaurer Lösung bedeutend bessere Ausbeuten. Die besten Resultate wurden in schwefelsaurer Lösung mit Nickel erhalten und auch in zitronensaurer zeigte es ganz bedeutend höhere Resultate als sämtliche anderen, es scheint demnach dieses Metall ganz besonders geeignet zur Reduktion saurer Rhodanammoniumlösungen. Genaue Feststellungen, bei welchem Gehalt an Säure die höchsten Ausbeuten erreicht werden, wurden nicht ausgeführt, da sich der Gehalt an Säure während der Elektrolyse fortwährend verringert, doch zeigte sich, daß Zugabe von 1 ccm konz. Schwefelsäure auf 75 ccm Rhodanammoniumlösung am vorteilhaftesten war. Bei längerer Dauer der Elektrolyse mußte dann natürlich die Schwefelsäure immer wieder erneuert werden. Erwähnt sei noch, daß in der elektrolysierten schwefelsauren Lösung sowie in dem kathodischen Gas der Geruch nach einem schwefelhaltigen organischen Körper ganz besonders intensiv auftritt.

Es wurden nun auch Stromausbeutemessungen bei höherer Temperatur vorgenommen. Die Anordnung des Apparates war dieselbe wie bei den vorhergehenden Bestimmungen, nur steht das Elektrolysiergefäß in einem Wasserbad. Um eine Erwärmung der zu messenden Gase vorzubeugen, bezw. sie rascher abkühlen zu lassen, waren zwischen Flamme und Apparat Holz- und Asbestschutzwände angebracht. Sämtliche Versuche wurden mit 1 Amp. Stromdichte ausgeführt, die Rhodanammoniumlösung war 10%ig und nicht angesäuert

Nickeldrahtnetz bei etwa 60 Grad

Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
93	53	14
100	59,6	10,5
94	57,6	8

	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
Nickelblech bei 18°	97,3	59,5	8,3
„ „ 60°	94	58	7,5
„ „ 80°	97,5	61	6,5

	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
Bleiplatte bei 18°	91,2	58	4,6
„ „ 60°	90,7	57,9	4,3
„ „ 90°	93	59	4,8
Zinkblech „ 18°	94,3	57	9
„ „ 70°	90	53	12

Im allgemeinen zeigten sich also bei Temperaturänderungen nur unbedeutende Schwankungen in der Ausbeute. An dem kleinen Rückgang bei Erhöhung der Temperatur beim Nickelblech dürfte die Erwärmung der Gase schuld sein.

Überraschend war dagegen die bei höherer Temperatur in schwefelsaurer Lösung erzielten Ausbeuten (bei 1 Amp. Stromdichte):

	Knallgas	Kathod. Gas	% Stromausbeute
Bleiplatte bei etwa 90°	93	55,3	11
Kupferplatte „ „ 80°	110	57,5	21
Platinblech „ „ 90°	98,5	64	3
	90	57	5
Nickelblech „ „ 18°	92	44	28
„ „ „ 85°	91,5	22	64
„ „ „ 80°	90,9	18,2	70
„ „ „ 70°	90	20,7	65
„ „ „ 60°	93	37	40
„ „ „ 85°	94	30	53

Während also Blei, Kupfer und Platin bei hoher und niederer Temperatur etwa gleiche Werte gaben, zeigte das Nickel eine auffallende Steigerung der Stromausbeute mit der Erhöhung der Temperatur, bis 70% bei etwa 70 bis 80 Grad. Die verwendete Lösung war am Ende der Elektrolyse nur noch schwach sauer, der Rückgang der Werte bis zu 53% bezw. 40% war also wohl durch die geringe noch vorhandene Menge Schwefelsäure und durch die Erniedrigung der Temperatur bedingt.

Zersetzungsspannungsmessungen.

Bei den Stromausbeutemessungen hat sich vor allem gezeigt, daß eine Ausbeute von 100% auch nicht annähernd zu erreichen ist, in der Kälte und in neutraler Lösung sich sogar nur eine

sehr geringe Ausbeute erzielen läßt. Es wurde also bei der Elektrolyse immer viel Wasserstoff entwickelt und von diesem wirkte nur ein geringer Teil weiter auf das Rhodanammonium bezw. auf die SCN-ionen ein. Daraus geht ohne weiteres hervor, daß der elektrolytisch erzeugte Wasserstoff in diesem Fall erst oberhalb seines Entladungspotentials reduzierend wirkt. Es lag nun der Gedanke nahe, durch Zersetzungsspannungsmessungen zu eruieren, bei welchem Potential die elektrolytische Reduktion des Rhodanrestes eintritt.

Aus den Versuchen über die Stromausbeutebestimmungen war schon zu entnehmen, daß dabei die verschiedenen Metalle verschiedene Werte ergeben müssen, ist doch die Reduktion ganz außerordentlich durch die spezifischen Eigenschaften der Metalle beeinflußt. Für diese Untersuchungen wurden daher 3 verschiedene Metalle: Platin, Nickel und Kupfer als Kathoden verwendet.

Bei der Ausführung der Zersetzungsspannungsmessungen wurde die von Glaser[1]) angegebene Versuchsordnung in Anwendung gebracht, nach welcher als Elektroden einerseits eine Metallspitze von sehr kleiner Oberfläche, andererseits eine große Elektrode konstanten Potentials benützt wurden. Die, durch eine stetig in gleichmäßigen Intervallen anwachsende Spannung in einem sehr empfindlichen Galvanometer hervorgerufenen Ausschläge auf der Ordinatenachse, die Spannungen selbst auf der Abszisse aufgetragen, ergeben eine Kurve, die durch einen Knickpunkt den Ort des Eintritts einer Zersetzung angibt. Je nachdem die Spitze als Kathode oder Anode dient, lassen sich so kathodische oder anodische Zersetzungsspannungen feststellen, die bezogen sind auf das Potential der konstanten Elektrode.

Führt man solche Zersetzungsspannungsmessungen praktisch aus, so sind allerdings je nach den Umständen große Schwierigkeiten vorhanden, denn scharfe Knickpunkte lassen sich im allgemeinen nur dann erhalten, wenn der betreffende elektrolytische

[1]) Glaser, Zeitschr. für Elektroch. 1898, Bd. IV, 355, 373, 397 und E. Bose, Zeitschr. f. Elektroch. 1899, Bd. V, 155.

Prozeß in größerem Umfange vor sich geht und die Konvektion möglichst gering bleibt. Deshalb werden bei der Abscheidung von löslichen Stoffen, besonders von Gasen unscharfe, abgerundete Knickpunkte erhalten. Nun haben wir es gerade bei der Zersetzung von Rhodanammonium mit gasförmigen und löslichen Zersetzungsprodukten zu tun, so daß schon im vornherein keine große Hoffnung auf scharfe Knickpunkte bestehen konnte. Zuerst führte ich einen orientierenden Versuch mit einer Sauerstoffelektrode als konstanter Elektrode und einer Platinspitze aus.

Die 10%ige Lösung des reinen Rhodanammoniums befand sich in einer U-förmigen Röhre, in deren beide Schenkel die Elektroden eintauchten. Die Platinspitze, ein in einer Glasröhre bis auf eine feine Spitze eingeschmolzener Platindraht, diente als Kathode, die Sauerstoffelektrode als Anode. Diese bestand aus einem gut platinierten Platinblech, das durch längeres Liegen an der Luft mit Sauerstoff von $^1/_5$ Atm. gesättigt war. Der Gefällsdraht war an einen Akkumulator von 2 Volt Spannung angeschlossen. Die Ablesung des Galvanometer-Ausschlags wurde immer 1 Minute nach der Einschaltung der Spannung, die in Abständen von 0,2 Volt oder 0,1 Volt und noch kleineren Zwischenräumen wächst, vorgenommen, worauf eine Minute lang depolarisiert wurde. Mit dieser Anordnung wurde eine Reihe von Messungen ausgeführt. Es ließ sich aber nur ein kathodischer Knickpunkt bestimmen, der bei Teilstrich 49 des Gefällsdrahtes lag und einer Spannung von 0,995 Volt entsprach.

Die gemessenen Werte sind in der folgenden Tabelle angegeben:

1.		2.	
10 cm	2 Teilstr.	30 cm	2,5 Teilstr.
20 „	2,8 „	35 „	2,8 „
30 „	3,5 „	40 „	3,2 „
40 „	4,4 „	45 „	5 „
50 „	40 „	50 „	28 „
(55 „	145) „	55 „	125 „
60 „	— „	—	—

Um zu prüfen, welche Bedeutung dieser kathodische Zersetzungspunkt hat, wurde zum Vergleich eine Knickpunktsmessung an einer neutralen Ammonsulfatlösung ausgeführt, welche dasselbe Kation NH_4 enthält, aber sicher nicht kathodisch reduziert werden kann. Merkwürdigerweise lag hier der Knickpunkt bei 57 cm des Gefällsdrahtes, entspr. 1,16 Volt, also viel höher als in der Rhodanammoniumlösung. Der Wert ergab sich aus folgenden Ablesungen:

1.		2.	
10 cm	4 Teilstr.	45 cm	1,2 Teilstr.
20 „	4,8 „	50 „	1,8 „
30 „	5,8 „	55 „	3,0 „
40 „	6,7 „	60 „	18 „
50 „	7,6 „	65 „	76 „
60 „	34 „	70 „	— „
70 „	— „		

Es war daher klar, daß das Potential 0,995 Volt ein Reduktionspotential nicht vorstellen konnte, denn das kathodische Potential von 1,16 Volt gegenüber der Sauerstoffelektrode gibt uns den Beginn der Wasserstoffentwicklung an, bei welchem Punkt das Rhodanammonium keineswegs zu reduzieren ist. Eine Aufklärung über dieses Verhalten ergab sofort die Messung des Potentials der Sauerstoffelektrode. Es war nämlich dieses Potential in den beiden Lösungen verschieden groß, wurde es einmal in Rhodanammonium gemessen, das anderemal in Ammoniumsulfat gegen eine Normalkalomelelektrode, so erhielt man als E. M. K. der Ketten im ersten Fall 0,09 Volt, im zweiten 0,24 Volt, d. h. das Potential der Sauerstoffelektrode war im Rhodanammonium um 0,15 Volt niedriger.

Unter Berücksichtigung dieses Unterschiedes ergaben beide Zersetzungsspannungsmessungen nahezu den gleichen Wert: 1,145 und 1,16 Volt, sodaß das bei Rhodanammonium erhaltene Potential auch nichts anderes als das Abscheidungspotential für Wasserstoff darstellt.

Ein ganz ähnlicher Wert wurde auch mit einer Nickelspitze in Rhodanammonium gefunden, nämlich 1,164 Volt. Er ergab sich aus der Kurve der folgenden Tabellen:

1.		2.	
20 cm	0 Teilstr.	35 cm	0,2 Teilstr.
30 „	0,2 „	40 „	1,2 „
40 „	0,5 „	45 „	1,8 „
50 „	1,0 „	50 „	2,5 „
60 „	4,5 „	55 „	4,0 „
70 „	14 „	60 „	13 „
80 „	32 „	65 „	30 „
90 „	60 „	70 „	55 „
		75 „	107 „

Dem Knickpunkt bei 57 cm entspricht 1,164 Volt Spannung. War die Nickelspitze infolge Ausschlagens des Galvanometers nach der andern Richtung bei Anwendung zu geringen Stromes schwarz geworden, so lag der Knickpunkt um eine Kleinigkeit höher, nämlich bei 1,18 Volt.

Die Messungen haben aber gezeigt, daß in der Rhodanammoniumlösung die Sauerstoffelektrode ihr Potential durch Reaktion mit dem SCN-ionen veränderte, sodaß für die weiteren Messungen eine andere konstante Elektrode angewendet werden mußte. Ich wählte daher eine Wasserstoffelektrode als Gegenelektrode und führte die weiteren Versuche nach Art der Überspannungsmessungen von Coehn und Dannenberg aus. Die Wasserstoffelektrode enthielt als Elektrolyt 2/n Schwefelsäure, war also eine Normalelektrede, ihr Potential wurde mit einer n/10 Kalomelelektrode verglichen und zu 0,33 Volt gefunden. Die Verbindung der Rhodanammoniumlösung mit der Normalwasserstoffelektrode geschah durch einen Heber, welcher in 2/n Schwefelsäure als Zwischenflüssigkeit eintauchte, die ihrerseits wieder mit der H-elektrode kommunizierte. Die Anordnung war so getroffen, daß eine Diffusion der Flüssigkeiten möglichst vermieden wurde. Die Messungen wurden mit Kathodenspitzen aus Platin, Nickel und Kupfer vorgenommen und sowohl neutrale als auch mit 1% Schwefelsäure angesäuerte Rhodanammoniumlösungen verwendet.

Zum Vergleich wurden auch ganz analoge Messungen mit Ammonsulfat ausgeführt. Während aber die Messungen beim Ammonsulfat die erwarteten Wasserstoff-Knickpunkte wenigstens an der Platin- und Nickelspitze zeigten, ließen sich in der

Rhodanammoniumlösung unter keinen Umständen die analogen Werte für den Beginn der Wasserstoffentwicklung erhalten. Es ergaben sich wohl auch hier Knickpunkte, die aber so hoch lagen, daß man sie wohl kaum als Reduktionspunkt des Rhodanammoniums auffassen darf.

In Ammonsulfatlösung wurde mit der Platinspitze ein Knickpunkt entsprechend 0,14 Volt gefunden, welcher Wert für die Entwicklung von Wasserstoff in der nur wenig H-ionen enthaltenden, neutralen Salzlösung theoretisch erklärlich ist. Beim Rhodanammonium müßte derselbe Wert gefunden werden, da die Bedingungen für die Entwicklung von Wasserstoff dieselben sind, es ergab sich ein deutlicher Knickpunkt aber erst bei 0,63 Volt.

Nachstehende Zahlen lieferten die Kurven für die obigen beiden Punkte.

Platinspitze in Ammonsulfat

1.		2.	
1 cm	6,5 Teilstr.	1 cm	9,0 Teilstr.
3 „	7,0 „	3 „	9,2 „
5 „	7,6 „	5 „	9,5 „
7 „	11,2 „	7 „	12 „
9 „	28 „	9 „	22 „
11 „	77 „	11 „	42 „
13 „	152 „		

Ein Knickpunkt ergab sich bei 6,8 cm, entsprechend 0,14 Volt.

Platinspitze in Rhodanammonium

1.		2.	
20 cm	5 Teilstr.	17 cm	7,0 Teilstr.
25 „	6,5 „	21 „	10,0 „
30 „	12 „	25 „	11,5 „
35 „	27 „	29 „	12,5 „
40 „	48 „	33 „	20 „
45 „	74 „	37 „	35 „
50 „	— „	41 „	53 „

Der Knickpunkt lag bei 31 cm entsprechend einer Spannung von 0,63 Volt.

Am Nickel betrugen die den Knickpunkten entsprechenden Spannungen in der Ammonsulfatlösung 0,30 Volt in der Rhodanammoniumlösung 0,67 Volt.

Nickelspitze in Ammonsulfatlösung:

1.		2.	
10 cm	0 Teilstr.	8 cm	2,3 Teilstr.
20 „	2,3 „	10 „	3,5 „
30 „	4,1 „	12 „	4,9 „
40 „	7 „	14 „	6,3 „
50 „	13 „	16 „	10 „
60 „	20 „	18 „	14,8 „
70 „	28 „	20 „	19 „
80 „	36 „	22 „	24 „
90 „	44 „		

Der Knickpunkt lag bei 14,6 cm entsprechend 0,30 Volt.

Nickelspitze in Rhodanammonium:

1.		2.	
10 cm	— Teilstr.	15 cm	3,2 Teilstr.
15 „	6,2 „	20 „	7,8 „
20 „	11,2 „	25 „	11,2 „
25 „	14,5 „	30 „	15,3 „
30 „	18,8 „	35 „	24,4 „
35 „	27,2 „	40 „	40 „
40 „	45 „	45 „	59 „
		50 „	82 „

Der Knickpunkt lag bei 33 cm entsprechend 0,67 Volt.

Der Wert für Ammoniumsulfat ist also wesentlich höher als der am Platin erhaltene, könnte aber immerhin noch ein Überspannungspunkt für die Wasserstoffentwicklung in der neutralen Lösung sein. Der Wert 0,67 Volt ist nahezu gleich dem Wert 0,63 Volt an der Platinspitze. Wollte man aber annehmen, daß diese Werte der nun eintretenden Reduktion des SNC-ions zukommen, so muß es sehr merkwürdig erscheinen, daß am Nickel, bei dem die Reduktion mit viel besserer Stromausbeute vor sich geht, eine höhere Spannung nötig sein soll, als am Platin, welches die schlechtesten Stromausbeuten liefert.

Man wird also den Werten 0,63 und 0,67 Volt keine besondere Bedeutung beilegen dürfen, es ist vielmehr anzunehmen,

daß ein, den Beginn der Reduktion anzeigender Knickpunkt kaum gefunden werden kann, da infolge des geringen Umfanges dieser Reaktion die Stromspannungskurve ihre Richtung nur sehr langsam ändern wird. Die Werte 0,63 und 0,67 können dann ebensogut als Wasserstoffpotentiale in der durch die Elektrolyse an der Kathodenspitze ammonialkalisch gewordenen Lösung aufgefaßt werden.

In der sauren Rhodanammoniumlösung ließen sich mit den beiden Metallen vergleichende Werte nicht erzielen, mit Nickel war ein Knickpunkt überhaupt nicht festzustellen.

Die Versuche mit der Kupferspitze lieferten so abweichende Resultate, daß aus denselben irgend ein Schluß nicht gezogen werden kann.

Es muß also darauf verzichtet werden, den Beginn der Reduktion des SCN-ions genau festzulegen, man darf vielmehr sagen, daß die Reduktion vielleicht schon nahe dem Wasserstoffpunkt beginnt, sie erfolgt aber in so geringem Maße und verstärkt sich mit der Zunahme des Kathodenpotentials so langsam, daß eine Andeutung dieses Vorgangs in der Stromspannungskurve nicht zu erkennen ist.

Untersuchung der bei der Elektrolyse von Rhodanammonium an der Kathode entstehenden Produkte.

Den vorhergehenden Versuchen entsprechend wurde zuerst die Reduktion einer 10%igen, neutralen Lösung von Rhodanammonium vorgenommen.

Die Anordnung der Elektrolyse war dieselbe wie bei den Stromausbeutemessungen, nur wurde das an der Kathode entwickelte Gas in einer Eudiometerröhre aufgefangen. Die beiden Waschflaschen wurden weggelassen, um die ganze Gasmenge möglichst frei von Luft zu bekommen. Als Kathode wurde zur Erzielung einer möglichst großen Reduktion ein Nickeldrahtnetz 7,8×7,8 genommen. Die Lösung wurde 4 Stunden lang mit 1 Amp. Stromdichte elektrolysiert, wobei sehr bald beobachtet wurde, daß das blanke Nickeldrahtnetz infolge Bildung von Nickelsulfid schwarz wurde. Es muß also aus dem Rhodan-

ammonium entstandener Schwefelwasserstoff bei Gegenwart des Ammoniaks auf das Nickel eingewirkt haben. Schwefelwasserstoff war aus diesem Grunde in der Lösung nach der Elektrolyse nicht nachzuweisen.

Im Gas waren ziemlich große Mengen Ammoniak enthalten, wie durch den Geruch und verschiedene Reaktionen festgestellt wurde.

Es war nun nötig zu prüfen, ob das an der Kathode entwickelte Gas außer Wasserstoff und Ammoniak noch andere Gase enthält, als welche eigentlich nur Kohlenwasserstoffe in Betracht kommen. Um dies festzustellen, wurde eine große Anzahl von Versuchen ausgeführt. Das aus dem Kathodenraum entweichende Gas wurde zuerst in einer Hempelbürette über Wasser gemessen, dann, um etwa vorhandenen Schwefelwasserstoff wegzunehmen, in eine Kalipipette getrieben und schließlich noch zur Entfernung von Ammoniak in einer weiteren Pipette mit verdünnter Schwefelsäure umgeschüttelt.

Das so vorbereitete Gas sollte dann in einer Hempelschen Explosionspipette mit Luft verbrannt werden, um den Wasserstoff zu bestimmen und außerdem festzustellen, ob gleichzeitig Kohlendioxyd als Produkt der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen auftritt. Zu diesem Zweck wurde eine abgemessene Menge des Gases mit Luft auf das etwa 8fache Volumen verdünnt. Die Luft wurde durch eine mit Kalilauge beschickte Waschflasche gesaugt, um sie frei von Kohlensäure zu erhalten. Nach der Explosion wurde die Kontraktion festgestellt, und nun das Gas in eine Kalipipette geleitet, um zu prüfen, ob Kohlendioxyd entstanden war. Es ließ sich aber niemals eine Absorption konstatieren, sodaß die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen in irgend meßbaren Mengen nicht möglich sein kann. Aus der Kontraktion berechnete sich stets ein etwas geringeres Volumen an Wasserstoff als das zur Anwendung gebrachte, doch rührte dies von etwas Luft her, welche bei den vielen Absorptionen von Gas aufgenommen worden war.

Die Untersuchung der elektrolysierten Rhodanammoniumlösung ergab außer Ammoniak, dessen Entstehung selbstverständlich durch die Elektrolyse des Ammoniumrhodanids veranlaßt ist, nichts Greifbares. Sie enthielt weder Schwefelwasserstoff

noch Schwefelammonium, denn weder mit Bleiacetat noch mit Eisen- oder Nickellösung traten schwarze Niederschläge auf. Der Versuch, in der Lösung Cyanionen zu finden, die ja möglicherweise bei der Reduktion sich bilden könnten, ergab ebenfalls ein negatives Resultat, denn durch Versuche mit alkalisch gemachter Lösung, die mit Ferro-Ferrisalz gefällt und in der dann der entstandene Niederschlag wieder durch Salzsäure gelöst wurde, ließ sich kein Berlinerblau nachweisen.

Von größerem Interesse als die Reduktionsprodukte der neutralen Rhodanammoniumlösung sind die einer sauren Lösung und zwar wurde entsprechend den bei den Schwarzbadfällungen und Stromausbeutemessungen gemachten Erfahrungen eine 10%ige schwefelsaure Lösung verwendet. Bei der Elektrolyse, während welcher die Lösung immer sauer gehalten wurde, ließ sich im allgemeinen feststellen, daß das entwickelte Gas stark nach Schwefelwasserstoff roch und außerdem den widerlichen Geruch des öfters erwähnten organischen Körpers besaß. Der Schwefelwasserstoff wurde auch durch die üblichen Reagenzien (Bleipapier, Kupferlösung, Bleilösung) nachgewiesen. Kohlensäure fand sich in dem Kathodengas direkt nicht vor, denn beim Durchleiten von etwa 90 ccm des Gases durch Baritwasser trat keine Trübung ein. Zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus einer aufgefangenen Menge Gas wurde dasselbe in einer mit Kalilauge 1:3 gefüllten Pipette kräftig umgeschüttelt. Wenn auch der Geruch nach Schwefelwasserstoff dabei verschwand, so blieb doch immer noch der unangenehme Geruch nach organischen Schwefelverbindungen erhalten.

Zur Analyse des nach dem Entfernen von Schwefelwasserstoff erhaltenen Gases benützte ich diesmal die Palladiumasbestmethode, nachdem sich durch einige Versuche mit der Explosionspipette ergeben hatte, daß eine vollständige Verbrennung nicht eintrat. Um möglichst sichere Resultate zu erhalten, wurde das Hauptaugenmerk darauf gerichtet, das an der Kathode entwickelte Gas möglichst frei von Luft zu bekommen, so daß es außer Wasserstoff und Schwefelwasserstoff auch die sonstigen entwickelten Gase (erwartet wurden auch etwas Kohlenwasserstoffe) in möglichst konzentriertem Maße enthält.

Die Elektrolyse wurde deshalb mit einem Nickelblech als Kathode in der Wärme (bei etwa 70 Grad) vorgenommen, wobei bekanntlich die besten Stromausbeuten erzielt wurden. Erst nach längerer Gasentwicklung, nachdem also alle Luft aus dem Elektrolysiergefäß und den Leitungsröhren vertrieben war, wurde das entwickelte Gas in einer Eudiometerröhre über Wasser aufgefangen.

Um den Gehalt an Schwefelwasserstoff festzustellen, wurde dann die ganze Gasmenge von 100,3 ccm in eine Absorptionspipette übergetrieben, die mit Kalilauge 1:3 gefüllt war. Es ergab sich dabei eine Volumverminderung des Gases um 37 ccm, die durch nochmaliges Umschütteln des Gases mit frischer Kalilösung unverändert blieb. Es ergab sich also, daß das entwickelte Gas zu 37% aus Schwefelwasserstoff bestand, wobei die durch das Auffangwasser absorbierte Menge nicht berücksichtigt wurde.

Mit dem von Schwefelwasserstoff befreitem Gas wurden nun zur Bestimmung des Wasserstoffs bezw. der anderen vorhandenen Gase einige Verbrennungen ausgeführt. Eine abgemessene Menge des Gases wurde zuerst mit Luft gemengt und dann über erhitztes Palladiumasbest geleitet, um den Wasserstoff zu verdrängen. Auch diesmal war die aus der Kontraktion berechnete Menge Wasserstoff geringer als das angewandte Gas, was wohl zum Teil von geringen Versuchsfehlern herrührte. Merkwürdigerweise fanden sich nach der Verbrennung mit der Palladiumasbestkapillare im Gas geringe Mengen von Kohlendioxyd vor, denn beim Einleiten in Baritwasser trat eine deutliche Trübung auf, trotzdem die zum Verdünnen des Gases verwendete Luft durch Kalilauge geleitet worden war. Es müssen also in dem kathodisch entwickelten Gas geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen vorhanden sein, die gleich mit dem Wasserstoff in der Palladiumasbestkapillare verbrannt wurden.

Auffallend war, daß das Gas auch nach der Verbrennung noch seinen starken, äußerst widerlichen Geruch besaß. Um eventuell auch den, diesen Geruch verursachenden Körper zu verbrennen, wurde der nach der Behandlung mit Palladiumasbest erhaltene Gasrest in einer Winkler'schen Pipette der Wirkung eines kräftig glühenden, elektrisch erhitzten Platin-

drahtes längere Zeit ausgesetzt. Doch sei gleich bemerkt, daß dies nicht gelang, und das Gasgemisch trotz aller Verbrennungen und Verdünnungen mit Luft am Schluß den genau so unangenehmen Geruch besaß wie zuvor.

In einigen Fällen ergab sich in der Winkler'schen Pipette eine weitere Kontraktion, in anderen nicht. Es dürfte dies daher rühren, daß in einem Fall die Kohlenwasserstoffe an dem zufällig etwas stärker erhitzten Palladiumasbest schon verbrannten, im anderen Falle aber erst in der Winkler'schen Pipette.

Die bei Fortsetzung der Elektrolyse erhaltenen Gase zeigten nicht mehr den hohen Gehalt an Schwefelwasserstoff, sie enthielten im allgemeinen etwas über 20%. Auch mit diesem, zuerst von Schwefelwasserstoff befreiten Gas wurden die gleichen Verbrennungen mit Palladiumasbest und der Winkler'schen Pipette ausgeführt.

Bei einer dieser Analysen ergab sich Folgendes: 14,2 ccm Gas wurden mit Luft verdünnt auf 80,3 ccm und über Palladiumasbest verbrannt. Es ergab sich dabei eine Kontraktion von 16,7 ccm, woraus sich 11,1 ccm Wasserstoff berechnen. Bei der weiteren Verbrennung in der Winkler'schen Pipette fand ich noch eine Kontraktion von 2,6 ccm im ganzen also 19,3 ccm Kontraktion, entsprechend 12,9 ccm Wasserstoff, d. h. gegenüber der angewandten Gasmenge von 14,2 ccm ein Fehlbetrag von 1,3 ccm. Eine genaue Berechnung des H aus der Kontraktion ließ sich aber nicht ausführen, da wie auch bei diesen Versuchen nachgewiesen wurde, kleine Mengen von Kohlendioxyd bei der Verbrennung entstanden waren. Weitere Versuche, bei denen eine erneute Kontraktion in der Winkler'schen Pipette nicht mehr auftrat, zeigten ganz ähnliche Resultate.

Nun wurde merkwürdigerweise bei einem Versuch mit aus derselben Hauptmenge stammendem Gas nach der Verbrennung mit Palladiumasbest darin Schwefelwasserstoff nachgewiesen. Da die Annahme dieses Körpers in dem zur Ausführung der Analyse verwendeten Gas nicht wahrscheinlich war, so lag die Vermutung nahe, daß vielleicht der übelriechende Gasbestandteil, der bei allen Operationen scheinbar unverändert blieb, beim Überleiten über den Palladiumasbest Veranlassung zur Bildung

von Schwefelwasserstoff gegeben habe. Um dies zu entscheiden, wurden noch einige Versuche sehr sorgfältig ausgeführt.

Das kathodisch entwickelte Gas wurde peinlich von Schwefelwasserstoff befreit und dann sowohl teils für sich, als auch teils mit Luft in verschiedenen Mengen über erhitzten Palladiumasbest geleitet. Im ersteren Fall ließ sich nie Schwefelwasserstoff nachweisen. Der Nachweis wurde mit einer mit Kupfervitriol gefüllten Pipette geführt, in die das Gas übergetrieben wurde, so daß außer der Volumverminderung durch Absorption des Schwefelwasserstoffs auch die Ausscheidung schwarzen Kupfersulfids wahrnehmbar sein müßte. Bei den Verbrennungen des Gases mit Luft wurde zwar eine Volumverminderung des Gasgemisches über Kupfersulfat nicht wahrgenommen, dagegen entstand einigemale eine eben erkennbare, schwarze Ausscheidung auf demselben. Weitere sorgfältige Versuche ergaben ebenfalls kein bestimmteres Resultat.

Untersuchung der Lösung.

Von den, bei der Reduktion der Rhodanammoniumlösung entstehenden Gasen fanden sich vor allem Schwefelwasserstoff auch in der Lösung, wo er durch die üblichen Reagenzien nachgewiesen wurde, ferner der organische Schwefelkörper, der sich durch seinen intensiven, widerlichen Geruch bemerkbar machte. Eine Prüfung der Lösung auf Cyanionen ergab ein negatives Resultat, es dürfte sich also entstehender Cyanwasserstoff sofort weiter umsetzen, wie dies auch bei der Zersetzung von Rhodanammonium mit Zink und Salzsäure der Fall ist. Denn während eine elektrolytische Reduktion von Rhodanammonium in der Literatur bis jetzt nicht erwähnt ist, ist die Zersetzung desselben mit Zink und Salzsäure bekannt [1]). Aus Rhodanwasserstoff entsteht nämlich Trithioformaldehyd $(CH_2S)_3$, Ammoniak, Methylamin und Schwefelwasserstoff [2]).

$$CNSH + H_4 = CH_2S + NH_3$$
$$CNSH + H_2 = CNH + SH_2$$

[1]) Beilstein, Handb. d. org. Chem. I. 1272.
[2]) Hofmann, Ber. d. deutsch. Chem. G. I. 179.

Es entstehen also bei dieser Reaktion zunächst nur Blausäure und Schwefelwasserstoff, dann setzen sich diese beiden Körper um zu Ammoniak und Schwefelkohlenstoff und man erhält als Reduktionsprodukte von Schwefelkohlenstoff und Blausäure den Trithioformaldehyd und Methylamin[1]). Da wir es bei der Elektrolyse des Rhodanammoniums auch mit einem Reduktionsprozeß zu tun haben, dürften auch hier ähnliche Prozesse wie die oben angeführten vor sich gehen.

Der schon öfters erwähnte Geruch nach einem schwefelhaltigen organischen Körper scheint in naher Beziehung zu dem Trithioformaldehyd zu stehen. Bekanntlich machte sich beim Auflösen der Schwarzbadbeschläge in Salzsäure ein äußerst widerlicher Geruch bemerkbar und es wurden auch daraufhin einige Versuche gemacht, den diesen Geruch besitzenden Körper festzustellen. Durch Ausziehen der Lösung der Schwarzbadbeschläge in Säuren mit Äther und Verdunstenlassen des letzteren gelang es, einige Tröpfchen eines öligen Körpers zu erhalten, der den unangenehmen Geruch in konzentriertem Maße besaß. Da jedoch zur weiteren Untersuchung zu wenig Substanz vorhanden war, wurde damals von einer Bestimmung des Körpers Abstand genommen. Bei der Elektrolyse von saurer Rhodanammoniumlösung trat nun auch bei Abwesenheit von Metallsalzen in der Lösung ein Geruch auf, der dem Vorerwähnten durchaus ähnlich war.

Wir können also annehmen, daß in beiden Fällen der Elektrolyse der gleiche Körper entsteht, der aber bei den Schwarzbadbeschlägen in irgend einer Weise mit den Metallen gebunden ist und erst beim Behandeln mit Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. Es wurden deshalb auch jetzt weitere Versuche mit dem auf diese Weise erhaltenen Körper unterlassen und nur versucht, über die Natur des bei der elektrolytischen Reduktion von saurer Rhodanammoniumlösung entstandenen Schwefelkörpers einige Aufklärung zu geben.

Zur Gewinnung dieses Körpers wurde versucht, das bei der Elektrolyse auftretende, unangenehm riechende Gas zu kondensieren. Es wurde deshalb das an der Kathode entwickelte

---

[1]) Sestini, Funaro, Gazetta chemica ital. 12. 184.

Gas durch eine weite U-röhre geleitet, die in einer Kältemischung auf etwa — 20 Grad abgekühlt war. Doch hatte sich in der Röhre nach etwa 5stündiger Elektrolyse außer etwas Eis, von mitgerissenem Wasserdampf herrührend, nichts abgeschieden. Auch ein Fortsetzen der Elektrolyse über 20 Stunden brachte nur ein sehr unbefriedigendes Resultat. Nachdem nämlich die Röhre, in der anfangs fast nichts wahrzunehmen war, fest verschlossen längere Zeit gestanden hatte, waren geringe Ausscheidungen eines weißen Körpers zu bemerken, die sich unter dem Mikroskop teilweise in nadelförmigen Kristallen und in baumartigen kristallinischen Gebilden zeigten. Sonst war das Aussehen ähnlich dem Körper, der sich aus den öligen Tröpfchen, die aus den Lösungen der Schwarzbadbeschläge durch Ausziehen mit Äther gewonnen worden waren, für kurze Zeit ausgeschieden hatte. Er war wie auch dieser unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Benzol, aus dem er jedoch nur noch in öligen Tröpfchen, die sich am Rande des Verdunstungsgefäßes festsetzten, zu erhalten war. Trotz aller Versuche gelang es nicht mehr, den Körper kristallisiert zu erhalten. Die Menge des durch Kondensation erhaltenen Körpers war zu gering, um damit Untersuchungen vornehmen zu können.

Es scheint also, daß die Hauptmenge des gebildeten Körpers nicht gasförmig entweicht, sondern sich in der Lösung befindet. Es wurden deshalb sämtliche reduzierten Rhodanammoniumlösungen, die den widerlichen Geruch besaßen, mit Benzol ausgeschüttelt und das Benzol dann verdunsten lassen. Auch die Menge der so erhaltenen öligen Substanz war nur gering, es wurde deshalb nun Rhodanammoniumlösung in großem Maßstab reduziert.

Statt des gewöhnlich angewendeten Elektrolysiergefäßes wurde ein Präparatenglas von 1 Liter Inhalt benützt und als Kathode ein möglichst großes Nickeldrahtnetz genommen. Da die Zersetzung des Rhodanammoniums bei höherer Temperatur besonders gut verlief, wurde der Apparat in ein auf 60—70 Grad erhitztes Wasserbad eingestellt. Von Zeit zu Zeit mußte die Tonzelle, die den Anodenraum bildete, gereinigt, bezw. durch eine neue ersetzt werden, da sich an ihrer inneren Seite eine Kruste einer rotbraunen Substanz festsetzte, die den

Stromdurchgang fast ganz verhinderte, (gefüllt war die Tonzelle mit etwa 10%iger Ammonsulfatlösung). Die Rhodanammoniumlösung trübte sich nach längerer Elektrolyse durch Ausscheidung einer weißen Substanz, wurde aber durch abfallendes Nickelsulfid verunreinigt.

Die reduzierte Lösung wurde deshalb samt der Trübung einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wodurch der unangenehme Geruch nahezu vollständig mit in die Vorlage überging. Das Destillat war milchig getrübt, doch fand eine direkte Ausscheidung des gesuchten Körpers nicht statt. Auch Ausschütteln mit Benzol hatte nur wenig Erfolg, die Trübung blieb zum großen Teil bestehen.

Nun wurde eine neue Elektrolyse mit Stromstärken von 1—4 Ampère über 40 Stunden fortgesetzt. Dabei schieden sich endlich etwas größere Mengen eines weißen, flockigen Körpers ab, der von der Lösung durch Filtrieren getrennt wurde. Beim Versuch, den in eine Glasschale gebrachten Rückstand zu trocknen, wurde der erst schmutzig weiße Körper braun und klebrig weich. Ein genauer Schmelzpunkt war bei dieser, anscheinend nicht einheitlichen Substanz nicht festzustellen. Es wurde versucht, durch Ausziehen mit Benzol am Rückflußkühler eine Trennung zu erzielen. Es ging dabei ein Teil in Lösung, denn beim Verdunstenlassen des angewendeten Benzols hinterblieb eine weiße, amorphe Masse, die schon bei etwa 82 Grad schmolz. Auf keine Weise ließ sich aber daraus ein kristallisierter Körper erhalten. Charakteristisch für den Körper war noch, daß er beim Drücken zwischen den Fingern weich und knetbar wurde und auch wachsartig festklebte.

Aus all diesen Eigenschaften ging hervor, daß der vorliegende Körper mit Trithioformaldehyd[1]) nicht identisch sein kann, denn die Angaben über dieses besagen, daß es in reinem Zustand, in dem es allerdings erst durch öfteres Umkristallisieren erhalten werden kann, vollständig geruchlos ist, ferner daß es leicht kristallisiert erhalten werden kann und einen Schmelzpunkt von 216 Grad hat. Daß aber der oben gewonnene Körper mit dem Trithioformaldehyd in näherem Zusammenhang

[1]) Baumann, Ber. d. d. Chem. G. 23. 60.

steht, ergibt sich aus Versuchen, die Rénard[1]) veröffentlicht hat. Er erhielt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine rohe Formaldehydlösung (bezw. Trioxymethylenlösung), die durch Elektrolyse von angesäuertem Glyzerin gewonnen war, einen amorphen, wachsartigen Körper vom Schmelzpunkt 82 Grad, dem er die Formel $(C_3H_6S_2O)_2 + H_2O$ gab. Dieses Dithiotrioxymethylen ist wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in warmem und unlöslich in Alkohol und Äther und besitzt besonders in der Wärme den widerlichen Geruch der zusammengesetzten, organischen Schwefelverbindungen. Nach all dem zu schließen, haben wir in dem oben gewonnenen Körper also das Dithiotrioxymethylen vor uns.

Der im Benzol unlösliche geringe Rückstand besaß immer noch einen unangenehmen Geruch, beim Verbrennen eines Teiles desselben auf einem Platinspatel entwickelte er einen unausstehlichen Geruch. Es kann in ihm z. B. das in Benzol unlösliche Thiometaformaldehyd[2]) enthalten sein. Eine weitere Untersuchung wurde aber nicht mehr ausgeführt, da durch das Vorstehende bewiesen ist, daß wir es hier mit Polymerisationsprodukten und Kondensationsprodukten des Thioformaldehyds zu tun haben, die entstehen, wenn Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd einwirkt — und diese beiden Körper müssen bei der Reduktion des Rhodanammoniums entstanden sein.

---

[1]) Rénard, Ann. Chem. pharm. (5) 17. 307.
Wohl, Ber. d. d. Chem. G. 19. 2344.
Hofmann, Ber. d. d. Chem. G. II, 152.
Girard, Ann. Chem. pharm. 100. 306.
Husemann, Ann. Chem. pharm. 126. 294.
Hofmann, Zeitschr. f. chem. (2) 4. 689.

[2]) Beilstein, Handb. d. org. Chem. 913.

Zusammenfassung.

1. Metalle, unter bestimmten Bedingungen als Kathoden in ein sogen. Schwarzbad von bestimmter Zusammensetzung gebracht, überziehen sich mit einem schwarzen Beschlag. Die Zusammensetzung des Bades darf sich nicht so sehr ändern, vor allem darf Nickel nicht in zu großen Mengen vorhanden sein.

2. Der Beschlag zeigt auf verschiedenen Metallen verschiedenes Verhalten, besonders in bezug auf seine Haltbarkeit, wird also durch die Art der Unterlage beeinflußt. Besonders fest haftet er auf Metallen, die vorher galvanisch verzinkt wurden.

3. Der Beschlag besteht aus Nickel und Zink und zwar sind diese beiden Metalle sowohl als solche vorhanden, als auch gebunden an Schwefel und Hydroxyd. Außerdem findet sich in ihm ein schwefelhaltiger, organischer Körper.

4. Der im Beschlag vorhandene Schwefel stammt aus dem reduzierten Rhodanammonium und ist, wie die Elektrolyse von Zinkrhodanid und Nickelrhodanid zeigt, hauptsächlich an Nickel gebunden.

5. Die elektrolytische Reduktion des Rhodanrestes erfolgt nur schwierig, am besten in der Wärme bei Anwendung von Nickelkathoden.

6. Ein Punkt der Spannung, bei dem die Reduktion der SCN-ionen eintritt, ließ sich mit Hilfe der Zersetzungsspannungsmessungen nicht festlegen.

7. Bei der Reduktion des Rhodanammoniums entstehen dieselben schwefelhaltigen organischen Körper, die auch im Schwarzbadbeschlag gebunden sind. Sie bestehen aus Polymerisationsprodukten und Kondensationsprodukten des Thioformaldehyds z. B. Dithiotrioxymethylen.